Schule der Pharmacie

Chemischer Theil

bearbeitet

von

Dr. H. Thoms

22/II. 93
H.
M. med.
954 m
Schule
7 –

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Schule der Pharmacie

in 5 Bänden

herausgegeben

von

Dr. J. Holfert, Dr. H. Thoms, Dr. E. Mylius, Dr. K. F. Jordan.

Die Schule der Pharmacie umfasst fünf Bände und zwar:

Band I: **Praktischer Theil**, bearbeitet von Dr. E. Mylius,
- II: **Chemischer Theil**, - - Dr. H. Thoms,
- III: **Physikalischer Theil**, - - Dr. K. F. Jordan,
- IV: **Botanischer Theil**, - - Dr. J. Holfert,
- V: **Waarenkunde**, - - Dr. H. Thoms u. Dr. J. Holfert.

Die Verfasser sind von dem Grundsatze ausgegangen, dass die Schule der Pharmacie zwei Zwecken durchaus zu entsprechen habe: einerseits soll das Buch als Grundlage für einen dem Lehrling seitens seines Lehrherrn zu ertheilenden persönlichen Unterricht dienen können, andererseits aber soll es auch da, wo der Lehrling der persönlichen Unterweisungen etwa entbehrt, durch eine anschauliche Behandlung des Stoffes thunlichsten Ersatz dafür zu bieten im Stande sein. Die Verfasser waren daher bestrebt, auf diese Gesichtspunkte bei der Bearbeitung besonderen Werth zu legen.

Entsprechend dem Entwicklungsgange des jungen Pharmaceuten, dessen Thätigkeit zunächst eine praktisch ausübende sein muss, beginnt der erste Band der Schule der Pharmacie mit dem praktischen Theil, in welchem alles das erörtert ist, was der junge Pharmaceut an Kunstgriffen erlernen muss, um die sich ihm darbietenden Arzneistoffe der Apotheke kunstgerecht verarbeiten und verabfolgen, ferner um mit den Geräthschaften, die zur Ver-

arbeitung und Verabfolgung der Arzneistoffe nöthig sind, umgehen zu können. Die unleugbare Abnahme der eigentlichen Laboratoriumsthätigkeit in den Apotheken und andererseits die Zunahme der kaufmännischen Berufsthätigkeit des Apothekers erforderten eine ganz besonders eingehende Behandlung des praktischen Theiles und seine völlige Abtrennung von allem Uebrigen.

In den wissenschaftlichen Theilen haben die Verfasser von einer monographischen Behandlung der landläufigsten Kapitel oder gar der Prüfungsaufgaben abgesehen und unter Vermeidung aller überflüssigen Gelehrsamkeit dem Lernenden ein klares Gesammtbild der einzelnen Wissenszweige mit steter Bezugnahme auf die pharmaceutisch wichtigen Gegenstände gegeben. Die Verfasser waren besonders bemüht, in möglichst leicht verständlicher Ausdrucksweise vom Leichten zum Schweren aufsteigend, die Hilfswissenschaften der Pharmacie: Chemie, Physik und Botanik, in ihren Grundzügen festzustellen.

An Stelle des pharmakognostischen Theiles liessen die Verfasser einen solchen betitelt Waarenkunde treten. Hierdurch wurde es ohne viele Wiederholungen ermöglicht, im chemischen Theile des Eingehens auf die Beschaffenheit der in der Apotheke vorräthigen Chemikalien zu entrathen und Prüfung und Werthbestimmung derselben zusammenhängend zu behandeln. Dies sind dieselben Gesichtspunkte, welche ja schon von jeher eine Abtrennung der Pharmakognosie als besonderer Disciplin von der Botanik veranlasst haben. Chemische und botanische Waarenkunde (Pharmakognosie) haben im vorliegenden Buche eine völlig analoge Behandlung gefunden.

In allen Theilen sind die Verfasser von dem Grundsatze ausgegangen, dass der am leichtesten fassliche Lehrgang der beste sei. Zur Unterstützung des Begriffsvermögens haben sich dieselben einer möglichst einfachen Ausdrucksweise und ausgedehnter Verwendung guter Abbildungen bedient.

Berlin N., Februar 1893.

Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.

Schule der Pharmacie.

Herausgegeben von

Dr. J. Holfert, Dr. H. Thoms, Dr. E. Mylius, Dr. K. F. Jordan.

II.

Chemischer Theil.

Bearbeitet

von

Dr. Hermann Thoms.

Mit 101 in den Text gedruckten Abbildungen.

Berlin.

Verlag von Julius Springer.

1893.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

Vorwort.

Bei der Uebernahme der an mich ergangenen ehrenvollen Aufgabe, für eine „Schule der Pharmacie“ den Chemischen Theil zu schreiben, habe ich mir die Frage vorgelegt, welcher Weg zur Einführung in das umfangreiche Gebiet der Chemie für den jungen Pharmaceuten der zweckmässigste sei.

Die bevorzugte Stellung, welche zur Zeit die Heilmittel chemischen Ursprungs im Arzneischatze einnehmen, macht ein sehr eingehendes Studium der Chemie erforderlich, will der Apotheker die Summe von Kenntnissen sich erwerben, welche ihn befähigen, über Darstellung, Eigenschaften und Werth der von ihm verabfolgten chemischen Arzneikörper jederzeit Rechenschaft zu geben.

Soll nun mit Rücksicht auf die gewaltige Ausdehnung, welche die Chemie mehr und mehr nimmt, dem jungen Pharmaceuten zunächst nur eine nothdürftige Kenntniss der pharmaceutisch wichtigen chemischen Körper beigebracht, oder soll er gar nur mit denjenigen Gegenständen bekannt gemacht werden, die die staatliche Prüfungsordnung vorschreibt?

Ich glaube diese Frage aus vielen Gründen verneinen zu müssen und bin vielmehr der Ansicht, dass der junge Pharmaceut genau so, wie der angehende Chemiker mit den Grundlehren der Chemie vertraut gemacht werden muss. Werden dann die pharmaceutisch wichtigen chemischen Körper in systematischem Zusammenhang mit den jeweiligen Theilen der reinen Chemie vorgetragen, so dürfte auch für jene erst ein volles Verständniss gefunden werden.

Von diesen Grundsätzen ausgehend, habe ich den Chemischen Theil der „Schule der Pharmacie“ bearbeitet. Unter Zugrunde-

legung eines einfachen Beispiels der chemischen Einwirkung der Körper auf einander führe ich den Lernenden in die Chemie ein und erörtere im Anschluss an das gewählte Beispiel die wichtigsten Begriffe und Gesetze, welche zum Verständniss des chemischen Geschehens nothwendig sind. Bei der Behandlung der einzelnen chemischen Verbindungen wurde besonders die Darstellung der pharmaceutisch wichtigen ausführlich beschrieben, und Eigenschaften und Verhalten meist kurz gefasst wiedergegeben. Die Prüfung und Werthbestimmung der als Arzneimittel verwendeten chemischen Körper sind im 5. Bande der „Schule der Pharmacie“, der Waarenkunde, zusammenhängend bearbeitet.

Einen weiten Raum nehmen die Konstitutionsformeln ein, durch welche einem anschaulichen Verständniss chemischer Vorgänge zu Hilfe gekommen ist; auch wurde aus gleichem Grunde die Mehrzahl der erwähnten chemischen Prozesse in Gleichungen ausgedrückt. Den Schluss bildet ein kurz gefasster Ueberblick über die Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Maassanalyse.

Dass in dem Buche manche chemischen Körper enthalten sind, die in naher Beziehung zur Pharmacie nicht stehen, liess sich bei Befolgung obiger Grundsätze nicht vermeiden, dürfte auch nicht als Uebelstand empfunden werden. Durch diese geringe Mehrbelastung ist dem Lernenden ein besserer Ueberblick über das Gesammtgebiet der Chemie ermöglicht. Indem ich der systematischen Eintheilung folgte, welcher zur Zeit die reine wissenschaftliche Chemie den Vorzug giebt, wird auch dem weiter arbeitenden Pharmaceuten ein Leitfaden gegeben sein, an dessen Hand er seine Kenntnisse ausbauen und vertiefen kann.

Bei Abfassung des Buches habe ich mich bemüht, dasselbe so zu schreiben, dass es der junge Pharmaceut auch ohne Anleitung des Lehrherrn verstehen kann, obgleich ich letztere für sehr erwünscht halte. Ich möchte meinen jungen Fachgenossen besonders an's Herz legen, die Chemie nicht als eine Wissenschaft zu betrachten, die rein theoretisch zu erlernen ist. Fleissiges Arbeiten im Laboratorium, besonders Uebungen in der Herstellung chemisch-pharmaceutischer Präparate, für welche vorliegendes

Buch eine hinreichende Anzahl Vorschriften giebt, sind ein nothwendiges Erforderniss. Geht so die praktische Ausbildung mit der theoretischen Hand in Hand, dann dürfte ein guter Erfolg nicht ausbleiben, den zu zeitigen vorliegendes Buch ein Hilfsmittel bieten möchte.

In diesem Sinne übergebe ich meinen Fachgenossen den Chemischen Theil der „Schule der Pharmacie" und erbitte für denselben eine freundliche Aufnahme!

Berlin, den 31. Januar 1893.

Hermann Thoms.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 1

Anorganischer Theil.

I. Die Metalloide.

Wasserstoff 24
Chlor 27
Brom 35
Jod 37
Fluor 40
Sauerstoff 42
Ozon 49
Wasser 49
Wasserstoffsuperoxyd 52
Schwefel 55
Selen 69
Tellur 70
Stickstoff 70
Atmosphärische Luft 72
Phosphor 84
Arsen 95
Antimon 103
Bor 111
Kohlenstoff 113
Silicium 120

II. Die Metalle.

a) Leichtmetalle.

Kalium 124
Natrium 134
Lithium 145
Abkömmlinge des Ammoniaks 146
Baryum 152
Strontium 155
Calcium 156
Magnesium 164
Aluminium 169

Seite

b) Schwermetalle.

Silber 175
Zink 181
Cadmium 186
Blei 187
Kupfer 192
Quecksilber 198
Wismut 210
Gold 215
Eisen 218
Mangan 234
Nickel 240
Kobalt 241
Chrom 242
Platin 246
Zinn 249

Organischer Theil.

Allgemeines 254

A. Fettreihe.

I. Kohlenwasserstoffe 271
a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe 271
b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 277
c) Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen 279
II. Alkohole 284
a) Grenzalkohole 284
b) Ungesättigte Alkohole 293
III. Aether 294
IV. Mercaptane und Thioäther 297
V. Aldehyde 298
VI. Ketone 304
VII. Säuren 305
a) Einbasische Säuren 306
b) Zweibasische Säuren 324
c) Dreibasische Säuren 332
VIII. Zusammengesetzte Aether oder Ester 333
Die Fette 336
Wachs 341
Walrat 341
IX. Amine 342
X. Cyan- und Isocyanverbindungen 344
XI. Kohlehydrate 354
a) Zuckerarten 355
b) Cellulosegruppe 360

B. Aromatische Reihe.

Seite
I. Kohlenwasserstoffe . 364
II. Phenole . 370
III. Aldehyde . 379
IV. Säuren . 380
V. Pyridin- und Chinolinbasen 391
VI. Alkaloide und künstliche Basen 393
VII. Aetherische Oele und Harze 406
VIII. Glukoside und Bitterstoffe 409

Analyse.

Maassanalyse . 417

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Einleitung.

Chemie ist die Wissenschaft, welche die Eigenschaften und das Verhalten der die Körperwelt zusammensetzenden einfachsten Stoffe und ihrer Verbindungen unter einander kennen lehrt.

Analyse und Synthese.

Die Aufgabe der Chemie ist eine doppelte: sie beschäftigt sich entweder mit der Trennung der die Körper zusammensetzenden Einzelbestandtheile (Analyse, analytische Chemie), oder mit der Darstellung, dem Aufbau zusammengesetzter Körper aus einfacheren (Synthese, synthetische Chemie). Die hierbei in Gebrauch gezogenen Methoden sind auf dem Wege der Erfahrung, der Empirie, gewonnen.

Chemie und Physik.

Während die Chemie die stofflichen Umänderungen der Körper erforscht, betrachtet die Physik nur die verschiedenen Zustände der stofflich unveränderten Körper. Eine scharfe Trennung zwischen Chemie und Physik ist nicht möglich, da einerseits die Chemie in der Erforschung des physikalischen Verhaltens und der physikalischen Eigenschaften der Körper ein wichtiges Hilfsmittel zur Kennzeichnung derselben besitzt, und andererseits manche Erscheinungen auf physikalischem Gebiet erst durch die Kenntniss der chemischen Eigenschaften der Körper eine hinreichende Erklärung finden.

Elemente.

Die die Körperwelt zusammensetzenden einfachsten Stoffe, welche chemisch nicht weiter zerlegt, d. h. in von einander verschiedene Körper getrennt werden können, heissen **Grundstoffe** oder **Elemente.** Die Chemie zählt zur Zeit gegen 70 solcher Elemente. Dieselben pflegen nach ihrem Verhalten in zwei grosse Gruppen geschieden zu werden, in Metalloide und Metalle. Die Unterschiede beider lassen sich erst nach Betrachtung einer grösseren Anzahl von Elementen verständlich machen und werden daher bei der Uebersicht über die Metalle eine gebührende Berücksichtigung finden.

Metalloide und Metalle.

Anorganische und organische Chemie.

Unter den Elementen nimmt eines, nämlich der Kohlenstoff, eine ganz hervorragende Stellung ein, weil derselbe befähigt ist, mit einigen anderen Elementen eine grosse Anzahl sehr verschiedener

Verbindungen einzugehen. Man betrachtet daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen in einem besonderen Rahmen, und da zu diesen Verbindungen vor allem diejenigen gehören, welche das Leben der Thiere und Pflanzen so mannigfaltig erzeugt, nennt man diesen Theil der Chemie auch Organische Chemie. Die Anorganische Chemie lehrt die übrigen Elemente kennen.

Atomistische Hypothese.

Den Anschauungen der Chemie über das Wesen des Stoffes liegt die atomistische Hypothese zu Grunde. Darunter wird verstanden, dass die Theilbarkeit des Stoffes eine begrenzte ist. Man könnte annehmen, dass bei der durch mechanische Mittel bewirkten Zerlegung eines Körpers in kleinere und immer kleinere Stofftheilchen eine solche Theilbarkeit bis in die Unendlichkeit fortgesetzt werden könnte. Ein eingehenderes Studium der Naturkörper belehrt uns aber, dass eine solche Annahme unhaltbar ist und einer grossen Reihe von Beobachtungen widerspricht.

Moleküle.

Die Theilbarkeit eines Körpers geht zwar über die Grenzen sinnlicher Wahrnehmung hinaus, kann jedoch nicht eine bis in die Unendlichkeit fortschreitende sein. Man wird zu der Annahme gezwungen, dass die Stoffe aus kleinsten, mechanisch nicht weiter zerlegbaren Theilchen bestehen. Man nennt diese Theilchen **Moleküle** oder **Molekeln** (abgeleitet von molecula, Verkleinerung von moles, die Masse). Damit ist aber die überhaupt denkbare Grenze der Theilbarkeit der Stoffe noch nicht erreicht.

Atome.

Erwägt man, dass bei der mechanischen Theilung eines einheitlich zusammengesetzten Körpers, z. B. des Kochsalzes, welches aus Natrium und Chlor besteht, das denkbar kleinste Theilchen, das Molekül, sich ebenfalls noch aus Natrium und Chlor zusammensetzt, so ist eine weitere chemische Theilung denkbar, nämlich eine Zerlegung der chemischen Verbindung in die einzelnen Elemente. Man bezeichnet diese chemisch nicht weiter zerlegbaren Bestandtheile des Moleküls als **Atome**.

Ein Molekül kann eine verschieden grosse Anzahl von Atomen enthalten, so besteht

1 Molekül Kochsalz (Chlornatrium)
aus
1 Atom Chlor und 1 Atom Natrium.

1 Molekül Schwefelsäure
aus
2 Atomen Wasserstoff, 1 Atom Schwefel, 4 Atomen Sauerstoff.

Die Moleküle eines Körpers sind nicht ohne jeden Zwischenraum aneinandergelagert, sondern müssen als räumlich von einander getrennt betrachtet werden. Diese Molekularzwischenräume können

durch äussere Einflüsse eine Veränderung erleiden, d. h. sie können sich vergrössern oder verkleinern. Das geschieht z. B. durch die Wärme.

Erwärmt man ein Stück Metall, so dehnt es sich aus; diese Ausdehnung beruht also nicht auf einer Vergrösserung der Moleküle des Metalls, sondern ist lediglich auf eine Ausdehnung der Zwischenräume zurückzuführen. Die Moleküle zeigen demnach das Bestreben, bei der Einwirkung von Wärme sich von einander zu entfernen, bei Temperaturerniedrigung sich einander zu nähern. Die die einzelnen Moleküle eines Körpers zusammenhaltende Kraft wird Molekularanziehung oder Kohäsion genannt.

Molekularanziehung oder Kohäsion.

In gleicher Weise, wie durch Temperaturveränderung eine Raumvergrösserung oder -verminderung der Körper eintritt, so auch wenn ein verschieden hoher Druck auf einen Körper ausgeübt wird. Es können bei gewöhnlicher Temperatur im gasförmigen Zustande befindliche Körper ebenso durch hohen Druck, wie durch hohe Kältegrade in den flüssigen, ja festen Zustand übergeführt werden.

Je geringer der auf dem Körper ruhende Druck ist, eine desto geringere Temperaturerhöhung ist erforderlich, um diese Ueberführung von dem festen in den flüssigen oder in den gasförmigen Zustand zu bewirken.

Die Natur der zwischen den einzelnen Molekülen befindlichen Zwischenräume ist unaufgeklärt. Man glaubt, dass die Zwischenräume zwar nicht im Sinne des Vakuums leer sind, aber ebenso wenig, dass sie mit einem wägbaren Stoff angefüllt sein können.

Nach Erläuterung der vorstehenden Begriffe, welche zum Verständniss der gegenwärtig maassgebenden Anschauungen über das Wesen der uns umgebenden Körperwelt nothwendig sind, soll an der Hand einiger Beispiele die Art der chemischen Einwirkung der Körper auf einander gezeigt werden, woran sich dann allgemein giltige Gesetzmässigkeiten werden knüpfen lassen.

Man wäge 1,5 g Eisenpulver ab und mische dasselbe in einem Reibschälchen mit 1 g gereinigtem Schwefel.

Ist die Mischung beider Körper eine vollkommen gleichmässige, so lassen sich in dem entstandenen grau-grünen Pulver mit blossem Auge die Einzelbestandtheile nicht mehr erkennen, vorausgesetzt, dass die verwendeten Körper einen hohen Feinheitsgrad besassen. Mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskops sind allerdings noch neben den Schwefeltheilchen die Eisentheilchen sichtbar.

Schüttet man das Gemisch in ein trockenes Probirrohr (Reagenzglas) und erwärmt dasselbe vorsichtig über einer Flamme (Fig. 1),

so wird man zunächst ein Schmelzen und sodann ein lebhaftes Durchglühen der ganzen Masse wahrnehmen. Den oberen Theil des Reagenzglases sieht man mit Schwefeldämpfen angefüllt, die sich beim Erkalten an der Wandung des Glases in festem Zustand ansetzen.

Betrachtet man die, wenn nöthig durch Zertrümmern des Reagenzglases, in ein Porcellanschälchen gebrachte Masse, so sieht man, dass ein bläulicher, metallisch glänzender Körper entstanden ist. Zerrieben bildet derselbe ein gleichmässiges Pulver, in welchem weder mit blossem Auge noch durch das Mikroskop Schwefeltheilchen neben Eisentheilchen entdeckt werden können. Während

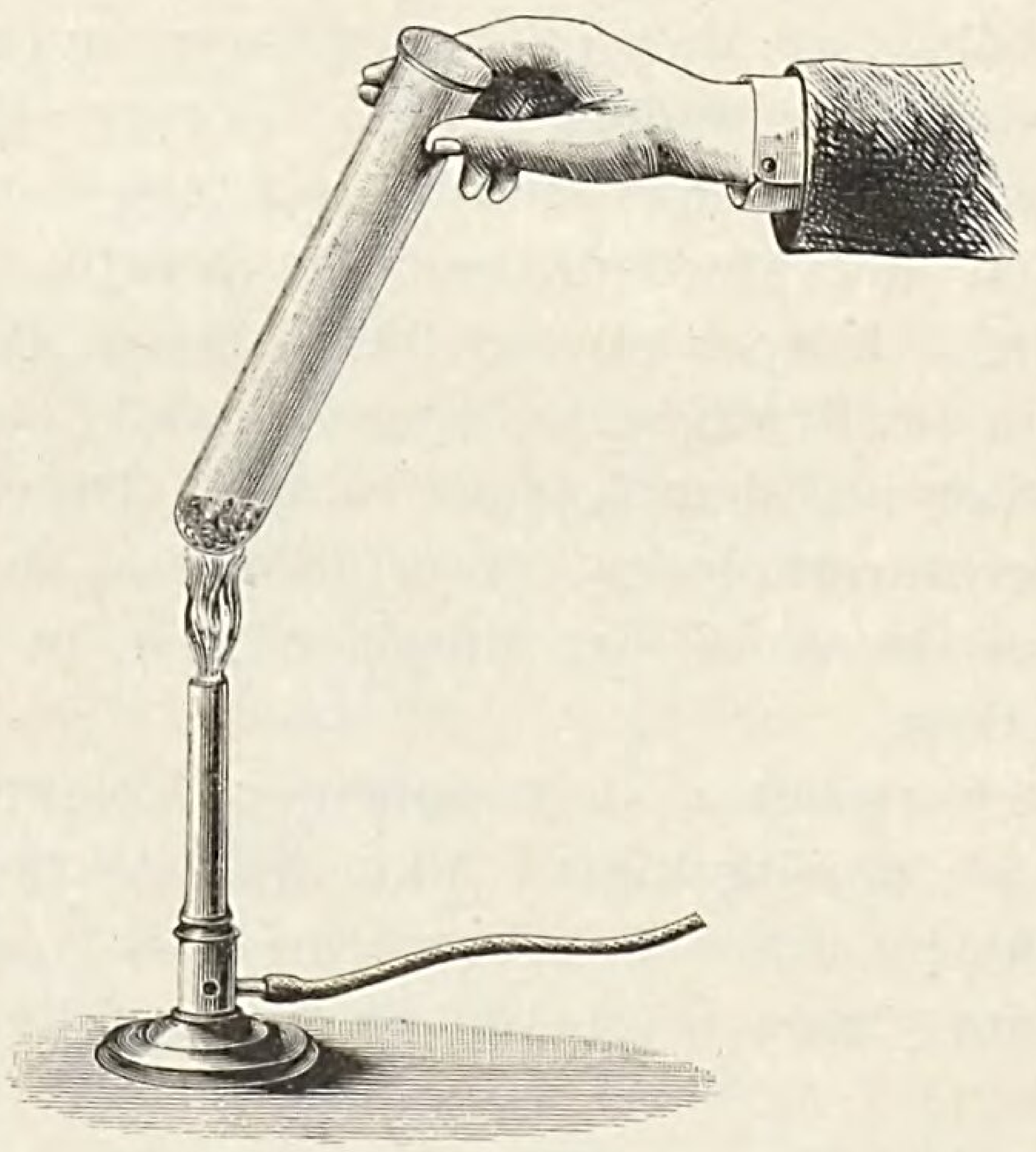


Fig. 1.

vor dem Glühen durch Behandeln des Gemisches mit Schwefelkohlenstoff Schwefel herausgelöst oder durch den Magneten Eisentheilchen herausgezogen werden konnten, ist das jetzt nach dem Glühen nicht mehr möglich.

Es ist ein neuer Körper aus Schwefel und Eisen entstanden. Schwefel und Eisen haben Schwefeleisen ergeben: der vorliegende Körper ist eine chemische Verbindung. Man erkennt aus diesem Beispiel den Unterschied zwischen Mischung und chemischer Verbindung. Bei ersterer sind die kleinsten Theile der Körper unverändert geblieben, bei der chemischen Verbindung ist ein neuer Körper gebildet worden, dessen kleinste Theile ein vollständig anderes Aussehen und Verhalten als die Ursprungstheilchen zeigen. Letztere lassen sich durch mechanische Mittel aus der chemischen Verbindung nicht wieder abscheiden.

Mischung und chemische Verbindung.

Um derartige chemische Vorgänge in einem Bilde zu veranschaulichen, bedient man sich chemischer Zeichen (Symbole). Als solche benutzt man die Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen der Elemente. Chemische Zeichen.

Der Name für Eisen ist Ferrum, abgekürzt Fe, der Name für Schwefel Sulfur, abgekürzt S. Man stellt die chemischen Zeichen zu einer Gleichung zusammen, welche darstellen soll, wie ein chemischer Vorgang sich abgespielt hat. Während man die Einzelbestandtheile einer Mischung durch + Zeichen von einander trennt, drückt man durch Nebeneinanderstellung der chemischen Zeichen die vollzogene chemische Verbindung aus.

Obiger Vorgang lässt sich daher durch folgende Gleichung veranschaulichen: Chemische Gleichung und Formel.

$$\underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{S}_{\text{Schwefel}} = \underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen.}}$$

Man nennt das Bild FeS die Formel des Schwefeleisens.

Die Vereinigung zweier oder mehrerer Körper zu einer chemischen Verbindung erfolgt aber nicht regellos, sondern nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen. Um die Verbindung Schwefeleisen FeS zu erhalten, sind genau 56 Gewichtstheile Eisen und 32 Gewichtstheile Schwefel nothwendig. Ein Mehr an Schwefel ist zur Bildung der Verbindung FeS überflüssig.

Es giebt zwar auch Verbindungen von Eisen mit Schwefel, in welchen eine grössere Menge Schwefel enthalten ist; eine solche Verbindung ist z. B. der in der Natur vorkommende Schwefelkies, in welchem 56 Gew.-Th. Eisen mit 64 Gew.-Th. Schwefel verbunden sind. Man sieht, dass sich diese Verbindung des Schwefels mit Eisen von der vorhergehenden dadurch unterscheidet, dass auf dieselbe Menge Eisen die doppelte Menge Schwefel (2 × 32) kommt.

Die chemische Formel einer solchen Verbindung drückt man in der Weise aus, dass man dieses Vielfache durch ein kleines n (hier 2) dem betreffenden Element (hier dem Schwefel) anhängt. Der Schwefelkies lässt sich daher durch die Formel FeS_2 kennzeichnen. Man nennt ihn auch Zweifach-Schwefeleisen.

Zwischen diesem und dem Einfach-Schwefeleisen steht noch eine Verbindung in der Mitte, in welcher 56 Gew.-Th. Eisen mit 48 Gew.-Th. Schwefel vereinigt sind, also das $1\frac{1}{2}$fache der Zahl 32. Dieser Körper lässt sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Eisen in den angegebenen Gewichtsverhältnissen herstellen. Man nennt ihn Anderthalbfach-Schwefeleisen, und da es nun nicht üblich ist, Bruchtheile von Zahlen den Elementen

anzuhängen, so gelangt man durch Vervielfachen, in dem vorliegenden Falle durch Verdoppelung, der Formel zu ganzen Zahlen. Das Anderthalbfach-Schwefeleisen wird daher durch die Formel Fe_2S_3 ausgedrückt.

Für die drei erwähnten Schwefelverbindungen des Eisens haben wir demnach folgende Formeln kennen gelernt:

FeS	Fe_2S_3	FeS_2
Einfach-Schwefeleisen.	Anderthalbfach-Schwefeleisen.	Zweifach-Schwefeleisen.

Diese Beispiele zeigen, dass die Verbindungsgewichte der Elemente, beim Eisen durch die Zahl 56, beim Schwefel durch die Zahl 32 ausgedrückt, feststehende sind. Aber nicht nur in den erwähnten Verbindungen, sondern auch in sämmtlichen Verbindungen, welche das Eisen einerseits, der Schwefel andererseits mit anderen Elementen einzugehen vermag, sehen wir das gleiche Verbindungsgewicht für das Eisen wie für den Schwefel regelmässig wiederkehren. Und was vom Eisen und Schwefel gilt, bezieht sich auch auf alle übrigen Elemente, d. h. jedem Element ist ein unabänderliches Verbindungsgewicht eigen.

Atomgewicht.

Man nennt dieses relative Verbindungsgewicht der Atome **Atomgewicht.**

Wie diese Atomgewichtszahlen rechnerisch ermittelt werden, wird sich aus der weiteren Betrachtung ergeben.

Die zur Erzeugung der drei genannten Verbindungen

$$FeS \qquad Fe_2S_3 \qquad FeS_2$$

nothwendigen Mengen Schwefel stehen also in einfachen Verhältnissen zu einander, d. h. sie sind Vielfache (Multipla) der Atomgewichtszahl des Schwefels:

FeS		Fe_2S_3		FeS_2
$56 + 32$		$56 + 32 \times 1^1/_2$		$56 + 32 \times 2$
1 (2)	:	$1^1/_2$ (3)	:	2 (4)

Multiple Proportionen.

Eine solche Gesetzmässigkeit wiederholt sich bei allen anderen Verbindungen und hat zu dem Dalton'schen Gesetz der multiplen Proportionen geführt: Vereinigen sich zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung, so geschieht dies entweder nach den durch die Atomgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen oder in Vielfachen (Multiplen) derselben, ausdrückbar in ganzen Zahlen.

Molekulargewicht.

Das Gewicht des durch Zusammentreten von Atomen zu einer chemischen Verbindung entstehenden Moleküls, das Molekular-

gewicht, ist gleich der Summe der Atomgewichte. Die zur Erzeugung der Verbindung Fe S verwendeten 56 Gew.-Theile Eisen und 32 Gew.-Theile Schwefel müssen daher 88 Gew.-Theile Schwefeleisen geben.

Stöchiometrie.

Man bezeichnet die Lehre von den Gesetzmässigkeiten, welche hinsichtlich der Gewichtsverhältnisse bei der chemischen Verbindung oder Zerlegung der Körper obwalten, mit dem Namen Stöchiometrie*). Die Kenntniss dieser Gesetzmässigkeiten gestattet, auf rechnerischem Wege die Menge einer chemischen Verbindung zu ermitteln, welche aus bestimmten Gewichtsmengen der dieselbe erzeugenden Einzelbestandtheile erhalten wird. Andererseits kann man in einer Verbindung von bekannter chemischer Zusammensetzung den Procentgehalt ihrer Einzelbestandtheile durch Rechnung finden, beziehentlich die Gewichtsmengen der Einzelbestandtheile berechnen, welche zur Herstellung einer bestimmten Gewichtsmenge der betreffenden chemischen Verbindung nöthig sind.

1. Sollte man z. B. 1 kg Schwefeleisen darstellen, so würde man die hierzu nothwendigen Mengen Schwefel und Eisen nach folgender Rechnung ermitteln:

In 88 Gew.-Th. Schwefeleisen (Fe S = 56 + 32) sind 56 Gew.-Th. Eisen enthalten, demnach in 1000 Theilen:

$$88 : 56 = 1000 : x$$

$$x = \frac{56 \,.\, 1000}{88} = 636{,}4 \text{ in 1000 Theilen} = 63{,}64 \text{ Proc.}$$

Der Rest, nämlich = 36,36 Proc.

entfällt auf den Schwefel. Man hätte demnach

636,4 g Eisen und
363,6 g Schwefel anzuwenden, um
1000,0 g Schwefeleisen zu erhalten, vorausgesetzt, dass Verluste bei der Darstellung vermieden werden.

2. Wollte man andererseits aus 1 kg Eisen Schwefeleisen darstellen, so wären nach dem Ansatze:

$$\begin{array}{l} Fe : S \\ 56 : 32 = 1000 : x \end{array}$$

$$x = \frac{32 \,.\, 1000}{56} = 571{,}43 \text{ g Schwefel erforderlich, und}$$

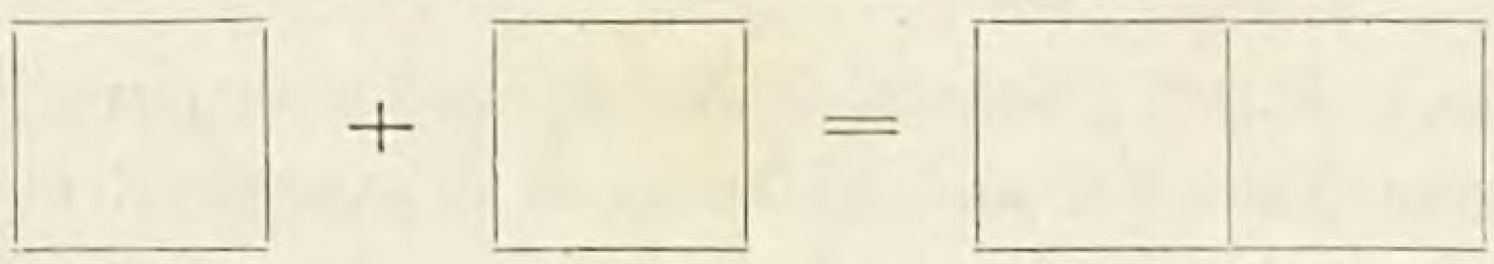
man würde bei Vermeidung von Verlusten 1000 g + 571,43 g = 1571,43 g Schwefeleisen erhalten.

In der Praxis erreicht man diese theoretischen Ausbeuten in der Regel nicht, da die zur Darstellung der Verbindungen benutzten Körper sich in den seltensten Fällen im Zustande chemischer Reinheit befinden, und ferner Verluste aus vielen anderen, hier nicht näher zu erörternden Gründen nicht vermieden werden können.

*) Abgeleitet von στοιχεῖον Grundstoff, μετρεῖν messen.

Im Vorstehenden wurden die Gesetzmässigkeiten besprochen, wie wir sie in den Beziehungen der Gewichtsverhältnisse der Elemente bei ihrer chemischen Vereinigung wahrnehmen. Es lassen sich aber auch hinsichtlich der Räume (der Volume), welche die Elemente im Gaszustande einnehmen, Gesetzmässigkeiten nachweisen. Man kann diese Verhältnisse am besten an den bei mittlerer Temperatur gasförmigen Elementen betrachten. Zwei solcher Elemente sind der Wasserstoff und das Chlor.

Mischt man gleiche Raumtheile (Volume) Wasserstoff und Chlor und lässt durch dieses Gemisch den elektrischen Funken schlagen, oder setzt das Gemisch dem Sonnenlichte aus, so findet eine Vereinigung der beiden Elemente zu zwei Raumtheilen Chlorwasserstoff statt. Bezeichnet man Wasserstoff (Hydrogenium) mit H, das Chlor (Chlorum) mit Cl, so lässt sich der chemische Vorgang durch folgendes Bild veranschaulichen:

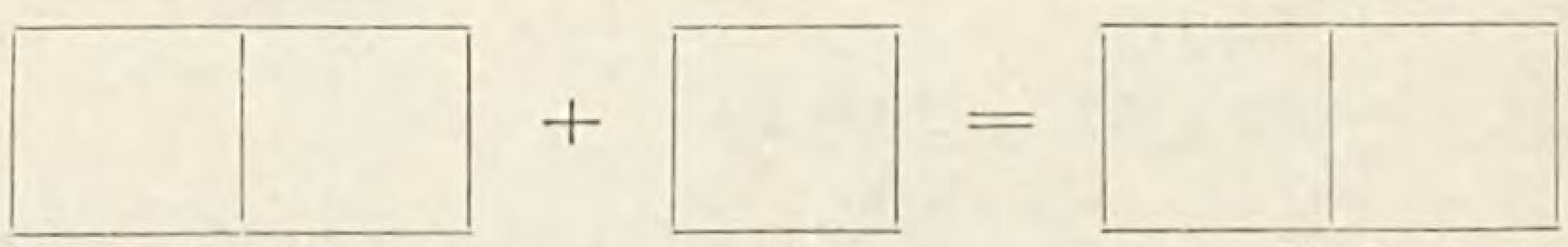


H + Cl = HCl

1 Raumtheil Wasserstoff | 1 Raumtheil Chlor | 2 Raumtheile Chlorwasserstoff.

Zerlegt man andererseits den gebildeten Chlorwasserstoff durch Elektrolyse, so erhält man aus 2 Raumtheilen wiederum 1 Raumtheil Chlor und 1 Raumtheil Wasserstoff.

Lässt man ferner 2 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff (Oxygenium = O) durch den elektrischen Strom sich vereinigen zu der chemischen Verbindung Wasser, H_2O, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, 3 Raumtheile, sondern nur 2 Raumtheile Wasserdampf:



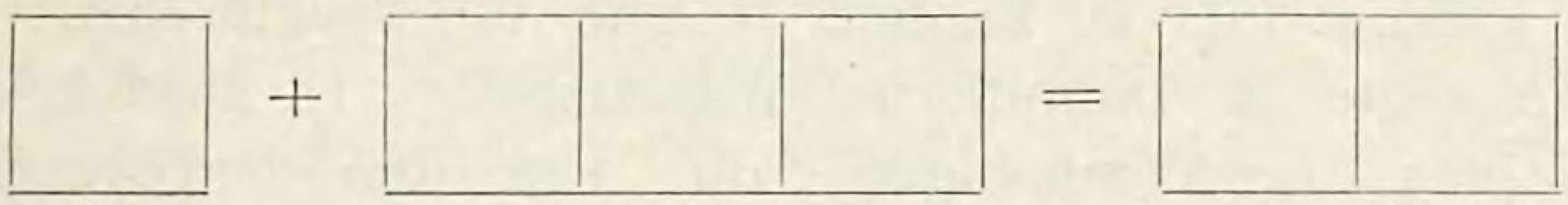
2 H + O = H_2O

2 Raumtheile Wasserstoff | 1 Raumtheil Sauerstoff | 2 Raumtheile Wasserdampf.

Es hat bei der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff also eine Raumverminderung (Kontraktion) stattgefunden.

Als drittes Beispiel mag die Verbindung von 1 Raumtheil Stickstoff (Nitrogenium = N) und 3 Raumtheilen Wasserstoff angeführt werden. Zwar gelingt es nicht, ein Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff durch den elektrischen Funken zu einer chemischen Ver-

bindung, dem Ammoniak, zu vereinigen. Umgekehrt vermag man jedoch bei der Elektrolyse von Ammoniak den Raum, welchen dieses einnimmt, genau zu verdoppeln, indem man aus 2 Raumtheilen Ammoniak 1 Raumtheil Stickstoff und 3 Raumtheile Wasserstoff erhält. Hieraus ergiebt sich, dass in dem Ammoniak jene 4 Raumtheile zu 2 Raumtheilen verdichtet sein müssen:



N + 3 H = 2 NH_3

1 Raumtheil Stickstoff — 3 Raumtheile Wasserstoff — 2 Raumtheile Ammoniak.

Eine solche Gesetzmässigkeit, wie wir sie an den drei Beispielen gesehen haben, ist noch für eine Reihe anderer Verbindungen festgestellt worden, und man kann annehmen, dass die meisten Elemente im Gaszustande bei deren Vereinigung diese Regelmässigkeit zeigen werden.

Der Raum (das Volum) der entstehenden Verbindung in Dampfform ist also stets = 2, gleichgiltig ob die Summe der einzelnen in Verbindung tretenden Bestandtheile dem Raum nach ebenso viel oder mehr beträgt.

Berücksichtigt man nun die Beziehungen von Raum und Gewicht, so findet man, dass die Gewichte gleicher Raumtheile der Elemente in Dampfform zu einander in demselben Verhältniss stehen, in welchem sie sich unter Zugrundelegung der Verbindungs- oder Atomgewichte zu chemischen Verbindungen vereinigen.

Versteht man unter specifischem Gewicht gasförmiger Körper die Zahl, welche das Gewichtsverhältniss, auf einen gleichen Raumtheil Luft als Einheit bezogen, ausdrückt (das specifische Gewicht fester Körper wird auf einen gleichen Raumtheil Wasser als Einheit bezogen), so findet man durch Wägung das specifische Gewicht von Specifisches Gewicht.

Wasserstoff	= 0,0693	Luft = 1
Chlor	= 2,458	
Sauerstoff	= 1,108	
Stickstoff	= 0,969	

Der Wasserstoff ist das leichteste aller Gase. Legt man denselben als Einheit zu Grunde, so findet man durch Rechnung, dass

Chlor: $\frac{2,458}{0,0693} = 35,5$ mal schwerer als Wasserstoff,

Sauerstoff: $\frac{1,108}{0,0693} = 16$ - - - -

Stickstoff: $\frac{0,969}{0,0693} = 14$ - - - -

Man gelangt hier zu Zahlen, welche die specifischen Gewichte dieser Elemente in Dampfform (Wasserstoff = 1) ausdrücken und den relativen Gewichtsmengen, die von den betreffenden Elementen in Verbindung treten, gleich sind. Diese Werthe haben wir bereits früher als die Verbindungs- oder *Atomgewichte* bezeichnet.

Avogadro'sches Gesetz.

Im Jahre 1811 fand *Avogadro* das später durch *Ampère* verallgemeinerte, wichtige Gesetz auf, dass *gleiche Raumtheile gasförmiger Körper unter gleichen physikalischen Bedingungen* (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) *eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten*, oder, dass die *Moleküle aller Körper in Dampfform den gleichen Raum einnehmen*.

Nach diesem Gesetz ergiebt sich, dass z. B. der von einem Molekül Wasserstoff erfüllte Raum ebenso gross sein muss, wie der eines Moleküls Chlorwasserstoff. Da in letzterem aber zwei Atome enthalten sind, nämlich *ein* Atom Chlor und *ein* Atom Wasserstoff, so muss man auch das Molekül des Wasserstoffs als aus *zwei* Atomen bestehend betrachten. Desgleichen besteht das Molekül des Chlors, Sauerstoffs, Stickstoffs aus *zwei* Atomen der betreffenden Elemente. Die oben mitgetheilten Raumformeln werden nach diesen Darlegungen verständlich:

$$\boxed{H \;\vdots\; H} + \boxed{Cl \;\vdots\; Cl} = \boxed{HCl}\,\boxed{HCl}$$

$$\boxed{H \;\vdots\; H}\,\boxed{H \;\vdots\; H} + \boxed{O \;\vdots\; O} = \boxed{H_2O}\,\boxed{H_2O}$$

$$\boxed{N \;\vdots\; N} + \boxed{H \;\vdots\; H}\,\boxed{H \;\vdots\; H}\,\boxed{H \;\vdots\; H} = \boxed{NH_3}\,\boxed{NH_3}$$

Bei einer Ausdehnung dieser Betrachtung auf die übrigen Elemente gelangt man zu dem Ergebniss, dass die Mehrzahl derselben aus zwei Atomen besteht, und *zwar sind es alle die*

Elemente, deren specifisches Gewicht in Dampfform (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) dem Atomgewicht gleich ist.

Als Ausnahmen müssen einerseits die Elemente Phosphor und Arsen, andererseits Quecksilber, Zink und Cadmium erwähnt werden. Das spec. Gewicht des Phosphors und Arsens in Dampfform ist nämlich gleich dem doppelten Atomgewicht; hieraus folgt, dass das Molekül dieser Elemente im Vergleich zu den zweiatomigen Elementmolekülen die doppelte Anzahl von Atomen, also 4 enthalten muss. Beim Quecksilber, Zink und Cadmium beträgt das spec. Gewicht in Dampfform nur die Hälfte des Atomgewichtes. Das Molekül dieser Elemente kann daher nur einatomig sein.

Zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente kann man verschiedene Wege einschlagen. Bei den gasförmigen Elementen oder denjenigen, welche zwar bei mittlerer Temperatur nicht gasförmig sind, sich aber z. B. durch Erhitzen leicht in den Gaszustand überführen lassen, kann man durch Bestimmung des specifischen Gewichtes des Dampfes (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) mit Leichtigkeit das Atomgewicht ermitteln. Nur hat man sich davon zu überzeugen, dass die auf diesem Wege gefundene Zahl auch thatsächlich die kleinste Gewichtsmenge ausdrückt, die in dem Molekül, beziehentlich in zwei Raumtheilen einer gasförmigen Verbindung derselben enthalten ist. Atomgewichtsbestimmung.

Man kann aber auch durch Gewichtsbestimmung das Atomgewicht ermitteln, indem man feststellt, wie viele Gewichtstheile des betreffenden Elementes nöthig sind, den Wasserstoff oder das Chlor in zwei Raumtheilen Chlorwasserstoff, Wasserdampf oder anderen, ihrer volumetrischen Zusammensetzung nach genau bekannten flüchtigen Verbindungen zu ersetzen.

Eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes bieten die Folgerungen des Dulong-Petit'schen Gesetzes. Zum Verständniss desselben ist der Begriff specifische Wärme oder Wärmekapacität zu erörtern. Man versteht darunter die für einen Körper erforderliche relative Wärmemenge, um ihn von 0 auf 1° zu erwärmen. Diese Wärmemenge ist bei gleichen Gewichtsmengen verschiedener Körper eine verschiedene. Als Einheit nimmt man die Wärmemenge an, welche erforderlich ist, um die Temperatur von 1 Kilogramm Wasser um einen Grad zu erhöhen. Die specifische Wärme des Eisens ist unter Zugrundelegung dieser Einheit zu 0,1138, die des Kaliums zu 0,1655, die des Quecksilbers zu 0,0319 gefunden worden. Dulong-Petit'sches Gesetz.

Dulong und Petit wiesen zuerst auf die zwischen der specifischen Wärme und den Atomgewichten obwaltenden Beziehungen hin und stellten den wichtigen Satz fest, dass, je grösser das Atomgewicht eines Elementes, umso kleiner die specifische Wärme ist. Atomgewicht und specifische Wärme sind also umgekehrt proportional, und das Dulong-Petit'sche Gesetz lässt sich, wie folgt, ausdrücken:

Das Produkt aus Atomgewicht und specifischer Wärme, die **Atomwärme**, ist eine feststehende Zahl.

Atomwärme.

Auf Grund vielfacher Untersuchungen wurde als Mittelwerth der Atomwärme die Zahl 6,4 festgestellt.

Hat man daher die specifische Wärme eines Elementes ermittelt, so findet man das Atomgewicht, wenn man mit der gefundenen Zahl in die Zahl 6,4 dividirt.

Tabelle

der wichtigsten Elemente und ihrer Atomgewichte.

Elemente		Abgekürzte Bezeichng.	Atomgewicht	Elemente		Abgekürzte Bezeichng.	Atomgewicht
Deutscher Name	Lateinischer Name			Deutscher Name	Lateinischer Name		
Aluminium .	Aluminium .	Al	27	Mangan . .	Manganum .	Mn	55
Antimon . .	Stibium . .	Sb	120	Molybdän .	Molybdaenum	Mo	95,8
Arsen . . .	Arsenium .	As	75	Natrium . .	Natrium . .	Na	23
Baryum . .	Baryum . .	Ba	137	Nickel . .	Niccolum .	Ni	58,7
Blei . . .	Plumbum .	Pb	206,5	Phosphor .	Phosphorus .	P	31
Bor . . .	Boron . .	B	11	Platin . .	Platinum .	Pt	194,5
Brom . . .	Bromum . .	Br	80	Quecksilber	Hydrargyrum	Hg	200
Cadmium .	Cadmium .	Cd	112	Sauerstoff .	Oxygenium .	O	16
Calcium . .	Calcium . .	Ca	40	Schwefel . .	Sulfur . .	S	32
Chlor . . .	Chlorum . .	Cl	35,5	Selen . . .	Selenium .	Se	79
Chrom . .	Chromum .	Cr	52,5	Silber . . .	Argentum .	Ag	108
Eisen . . .	Ferrum . .	Fe	56	Silicium . .	Silicium . .	Si	28
Fluor . . .	Fluorum . .	Fl	19	Stickstoff .	Nitrogenium	N	14
Gold . . .	Aurum . .	Au	196,2	Strontium .	Strontium .	Sr	87,3
Jod . . .	Jodum . .	J	127	Tellur . .	Tellurium .	Te	125
Kalium . .	Kalium . .	Ka	39	Uran . . .	Uranium . .	U	240
Kobalt . .	Cobaltum .	Co	58,7	Wasserstoff .	Hydrogenium	H	1
Kohlenstoff .	Carboneum .	C	12	Wismuth .	Bismuthum .	Bi	208
Kupfer . .	Cuprum . .	Cu	63,2	Wolfram . .	Wolframium	Wo	184
Lithium . .	Lithium . .	Li	7	Zink . . .	Zincum . .	Zn	65
Magnesium .	Magnesium .	Mg	24	Zinn . . .	Stannum . .	Sn	117,5

Für Eisen war, wie oben erwähnt, die Zahl 0,1138 festgestellt. Das Atomgewicht des Eisens ist daher

$$\frac{6,4}{0,1138} = 56,$$

also diejenige Zahl, mit welcher in der voraufgehenden Betrachtung bereits mehrfach als Verbindungsgewichtszahl gerechnet wurde.

Werthigkeit der Elemente.

Wir haben an einer Reihe von Beispielen gesehen, dass die Anzahl der in dem Molekül einer chemischen Verbindung enthaltenen Atome eine verschiedene sein kann. Die Bindekraft, welche die Atome gegen einander äussern, muss daher bei den einzelnen Elementen ebenfalls eine verschieden grosse sein. Um einen Maassstab zum Vergleich zu haben, nimmt man auch hier, wie bei Feststellung der Atomgewichte, den Wasserstoff als Einheit an und bestimmt die Grösse der Bindekraft eines Elementes nach der Anzahl Wasserstoffatome, deren das Atom des Elementes zur Herstellung der betreffenden chemischen Verbindung bedarf.

Diese Bindekraft eines Elementes gegenüber Wasserstoff wird mit dem Namen Werthigkeit oder Valenz bezeichnet.

Verlangt z. B. das Atom eines Elementes nur 1 Atom Wasserstoff, wie das Chlor in der durch die Formel HCl ausgedrückten Verbindung Chlorwasserstoff, so ist das Element, hier das Chlor, einwerthig. Die Verbindung Wasser besteht aus 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 1 Gewichtstheil Sauerstoff und lässt sich daher durch die Formel H_2O ausdrücken; der Sauerstoff ist, da er 2 Atome Wasserstoff zu der Verbindung H_2O verlangt, zweiwerthig. Aus den gleichen Gründen ist der Stickstoff, dessen Wasserstoffverbindung der Formel NH_3 entspricht, dreiwerthig, der Kohlenstoff wegen der Zusammensetzung seiner Wasserstoffverbindung, des Methans CH_4, vierwerthig.

Nicht von allen Elementen sind Wasserstoffverbindungen bekannt. Man bestimmt daher die Werthigkeit dieser Elemente nach ihrer Bindekraft für ein dem Wasserstoff gleichwerthiges Element. Dem Wasserstoff gleichwerthig, äquivalent, sind das Chlor, Brom, Jod, Fluor, von den Metallen das Silber.

Treten zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung zusammen, so gilt als Vorbedingung hierzu die Herbeiführung eines Gleichwerthigkeitszustandes oder der Aequivalenz.

Beispiele: 1. Eine Verbindung von Kohlenstoff (Carboneum = C) und Sauerstoff (Oxygenium = O) hat die Zusammensetzung CO_2, denn

C ist vierwerthig, besitzt also 4 Werthigkeitseinheiten;

O ist zweiwerthig von letzterem und sind also 2 Atome erforderlich, um 4 Werthigkeitseinheiten zu geben:

$$\underbrace{C}_{4} = \underbrace{O_2}_{2 \times 2}$$

2. Eine Verbindung von Wismuth (Bismuthum = Bi) und Sauerstoff hat die Zusammensetzung $Bi_2 O_3$, denn

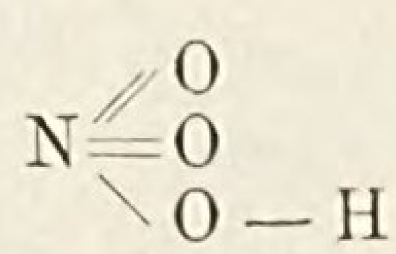
Bi ist dreiwerthig, O zweiwerthig.

Zur Herstellung eines Gleichwerthigkeitszustandes sind in diesem Falle $3 \times 2 = 6$ Werthigkeitseinheiten erforderlich. Diese 6 Einheiten lassen sich durch 2 Atome des dreiwerthigen Wismuths und 3 Atome des zweiwerthigen Sauerstoffs erreichen:

$$\underbrace{Bi_2}_{2 \times 3} = \underbrace{O_3}_{3 \times 2}$$

Ein solcher Gleichwerthigkeitszustand waltet auch ob zwischen je zwei Atomen einer Verbindung, in welcher drei und mehr Elemente enthalten sind.

Beispiel. Unter Salpetersäure versteht man eine Verbindung von Wasserstoff, Stickstoff (Nitrogenium = N) und Sauerstoff, welche die Zusammensetzung HNO_3 hat. Stickstoff ist fünfwerthig, Sauerstoff zweiwerthig, Wasserstoff einwerthig. Die Bindungen der Atome unter einander lassen sich durch folgendes Bild veranschaulichen:



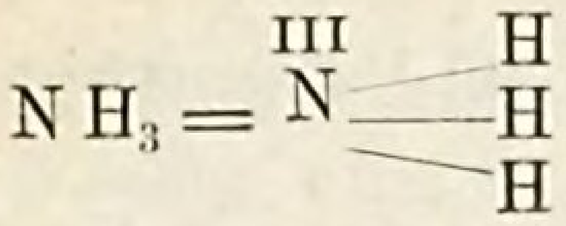
d. h. vier Werthigkeitseinheiten des Stickstoffs sind durch 2 Atome des 2werthigen Sauerstoffs, die fünfte Werthigkeitseinheit durch eine Werthigkeitseinheit eines dritten Sauerstoffatoms, während die zweite Werthigkeitseinheit des letzteren durch Wasserstoff gedeckt ist. Man nennt dieses Bild die Konstitutionsformel der Salpetersäure.

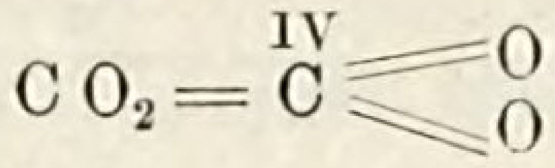
Konstitutionsformel.

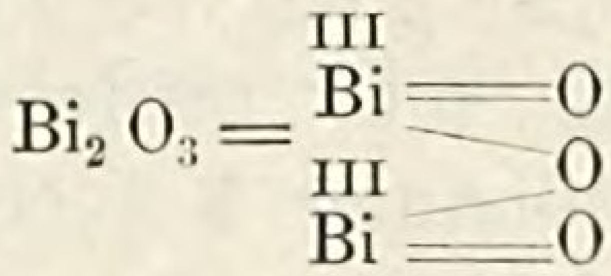
Im Gegensatz zur empirischen Formel*) einer chemischen Verbindung, welche nur die atomistische Zusammensetzung des Moleküls wiedergiebt, wie H_2O, NH_3, CO_2, Bi_2O_3 u. s. w., entwirft die Konstitutions- oder Strukturformel unter Berücksichtigung der Werthigkeiten der Elemente zugleich ein Bild von der Art der Bindung der einzelnen Atome untereinander; die soeben erwähnten empirischen Formeln lassen sich als Konstitutionsformeln, wie folgt, gestalten:

$$H_2O = \overset{II}{O} \begin{matrix} -H \\ -H \end{matrix}$$

*) Anm. Die für die Elemente gebräuchlichen Symbole bedeuten je ein Atom, während die Symbole für zusammengesetzte Körper, also die Formel, stets ein Molekül ausdrücken.



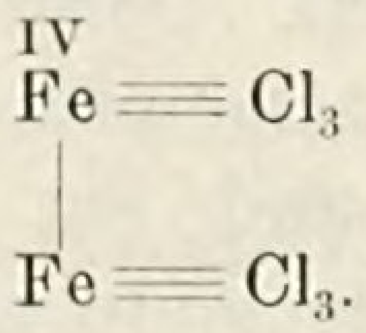




Die kleinen römischen Zahlen über der abgekürzten Bezeichnung der Elemente veranschaulichen die Werthigkeit derselben.

Besonders bei den Kohlenstoffverbindungen ist eine Kenntniss ihrer Konstitution von grossem Werthe, da sehr viele Verbindungen zwar die gleiche empirische Formel besitzen, zufolge der verschiedenen Atomverknüpfungen im Molekül aber vollständig verschiedene Körper darstellen.

Die Zahl der Verbindungen, welche die Elemente unter einander eingehen können, wird noch dadurch eine erheblich grössere, dass sich Atome gleicher Elemente ketten- oder ringförmig verknüpfen können, d. h. dass sie einen Theil ihrer Werthigkeitseinheiten zu gegenseitiger Bindung (Sättigung) und den Rest zur Bindung von Atomen anderer Elemente verwenden. Das einfachste Beispiel hierfür bietet das Eisenchlorid Fe_2Cl_6, welches bei Annahme der Vierwerthigkeit des Eisens, wie folgt, konstituirt ist:



Besonders in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen ist die gegenseitige Verknüpfung der Atome gleicher Elemente (vor Allem des Kohlenstoffs selbst) sehr häufig.

Nicht allen Elementen ist stets die gleiche Werthigkeit eigen. Es kann ein Element in verschiedenen Werthigkeitsstufen auftreten, doch macht sich auch hier eine Gesetzmässigkeit bemerkbar: Die Werthigkeiten eines und desselben Elementes sind entweder gerade oder ungerade Zahlen.

So sind beispielsweise vom Schwefel Verbindungen bekannt, in welchen das Element 2- oder 4- oder 6werthig sein kann.

$\overset{II}{S}H_2$	$\overset{IV}{S}O_2$	$\overset{VI}{S}O_3$
Schwefelwasserstoff	Schwefeldioxyd	Schwefeltrioxyd.

Vom Stickstoff sind 3- und 5werthige Verbindungen bekannt:

$$\underbrace{\overset{III}{N}H_3}_{\text{Ammoniak}} \qquad \underbrace{\overset{V}{N_2}O_5}_{\text{Salpetersäureanhydrid.}}$$

Es giebt andrerseits aber auch Verbindungen, in welchen die Werthigkeit der Elemente nur theilweise ausgenutzt erscheint. Das ist z. B. in der Verbindung Kohlenoxyd (CO) der Fall, in welchem 2 Werthigkeitseinheiten des vierwerthigen Kohlenstoffs unbesetzt sind:

$$\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}} = O$$

Ungesättigte Verbindungen.

Man nennt eine solche Verbindung, in welcher die Werthigkeit von Elementen nur theilweise gebunden ist, *ungesättigt*. Lässt man z. B. Chlorgas auf die Verbindung Kohlenoxyd einwirken, so lagert sich jenes direkt an den Kohlenstoff an und „*sättigt*" denselben:

$$\underbrace{\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}} = O}_{\text{Kohlenoxyd}} \quad + \quad \underbrace{\begin{matrix} \cdots Cl \\ \cdots Cl \end{matrix}}_{\text{2 Atome Chlor}} \quad = \quad \underbrace{\begin{matrix} \diagup Cl \\ C = O \\ \diagdown Cl \end{matrix}}_{\text{Kohlenoxychlorid.}}$$

Ordnet man die Elemente nach ihren Atomgewichten, so kehren nach gewissen Zwischenräumen (*Perioden*) Elemente mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wieder, so dass sich die Elemente in Reihen zusammenstellen lassen. Diese Beobachtung ist von *Lothar Meyer* und dem russischen Chemiker *Mendelejeff* auf das eingehendste verfolgt worden und hat zur Aufstellung des sog. *Periodischen Systems* der Elemente geführt. —

Periodisches System.

Kehren wir nunmehr zu unserem ersten Beispiel zurück, der durch Erhitzen von Schwefel mit Eisen entstandenen Verbindung Schwefeleisen, deren Bildung der Anknüpfungspunkt für eine Reihe von Betrachtungen gewesen ist, und verfolgen wir weiter, wie andere Körper auf das Schwefeleisen einwirken.

Man zerreibe 0,5 g des Schwefeleisens und übergiesse das Pulver in einem Kölbchen mit 10 g Chlorwasserstoffsäure.

Unter Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure wird eine Flüssigkeit verstanden, welche einen bei mittlerer Temperatur gasförmigen Körper, den Chlorwasserstoff, HCl, in Wasser gelöst enthält. Man bemerkt beim Uebergiessen des Schwefeleisens mit dieser Flüssigkeit eine lebhafte Einwirkung, indem reichlich Gasblasen von sehr üblem Geruche (Schwefelwasserstoff) austreten. Verbindet man das

Kölbchen mittels eines durchbohrten Korkstopfens mit einer gebogenen, in ein Gefäss mit Wasser eintauchenden Glasröhre (Fig. 2), so lösen sich die aufsteigenden Gasblasen in dem Wasser, und dasselbe nimmt den üblen Geruch des Gases an: es ist Schwefelwasserstoffwasser entstanden.

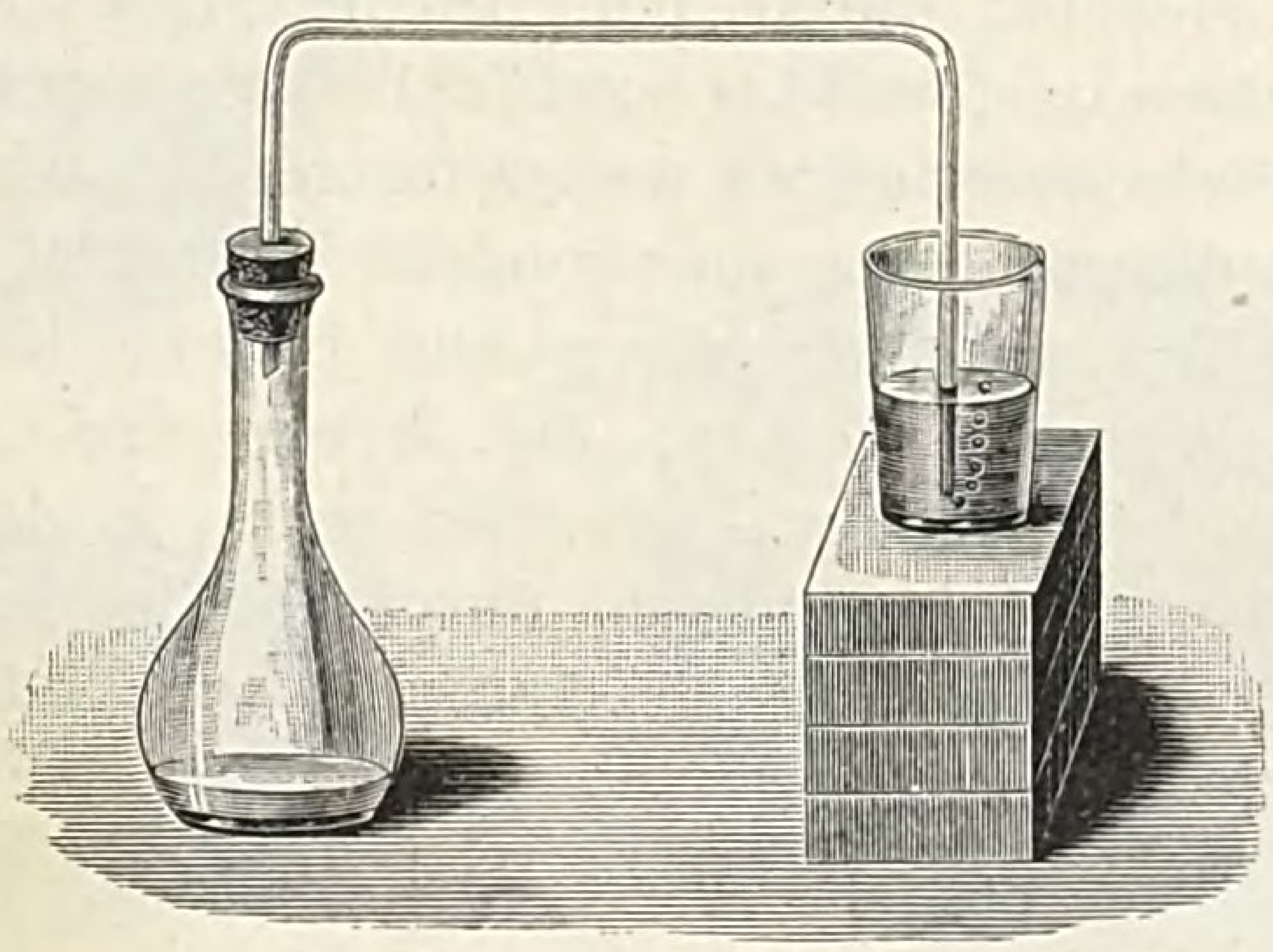
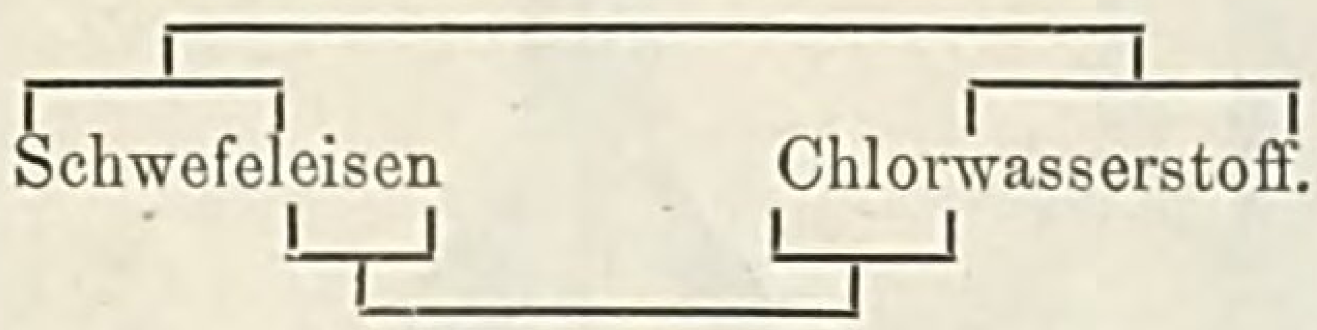


Fig. 2. Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

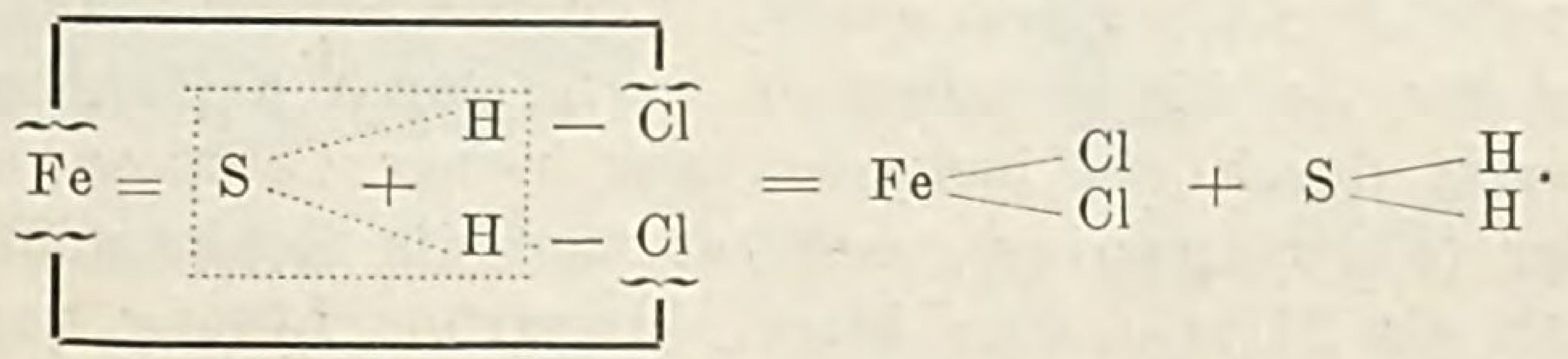
Die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefeleisen hat sich in der Weise vollzogen, dass das Chlor der Chlorwasserstoffsäure mit dem Eisen des Schwefeleisens sich (zu Chloreisen oder Eisenchlorür) verbunden hat, während der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure an den Schwefel (zu Schwefelwasserstoff) trat.



Dieser chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

FeS	+	$2\,HCl$	=	$FeCl_2$	+	H_2S
Schwefeleisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Schwefelwasserstoff

oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



Um die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Schwefeleisen zu beschleunigen, kann man das Kölbchen schwach erwärmen;

die Einwirkung ist dann eine weit heftigere, und die letzten Antheile in der Flüssigkeit vorhandenen Schwefelwasserstoffgases entweichen. Da aber auch die Chlorwasserstoffsäure eine flüchtige Verbindung ist, so gehen kleine Antheile derselben mit in das Schwefelwasserstoffwasser über. Um dies zu vermeiden, kann man das Schwefelwasserstoffgas zunächst durch eine kleine Menge Wasser leiten, welches die Chlorwasserstoffsäure zurückhält, während das leichter flüchtige Schwefelwasserstoffgas weiter fortgeführt wird.

Man nennt dieses häufig angewendete Verfahren der Reinigung von Gasen das Waschen derselben und benutzt hierzu besondere Apparate, sog. Waschflaschen; Fig. 3 zeigt drei solcher Waschflaschen verschiedener Bauart. Die Gase treten in der Richtung der Pfeile in die Flaschen ein, müssen durch die in denselben befindliche Flüssigkeit (Wasser, Schwefelsäure u. s. w.) hindurchgehen und treten gereinigt bei a wieder aus.

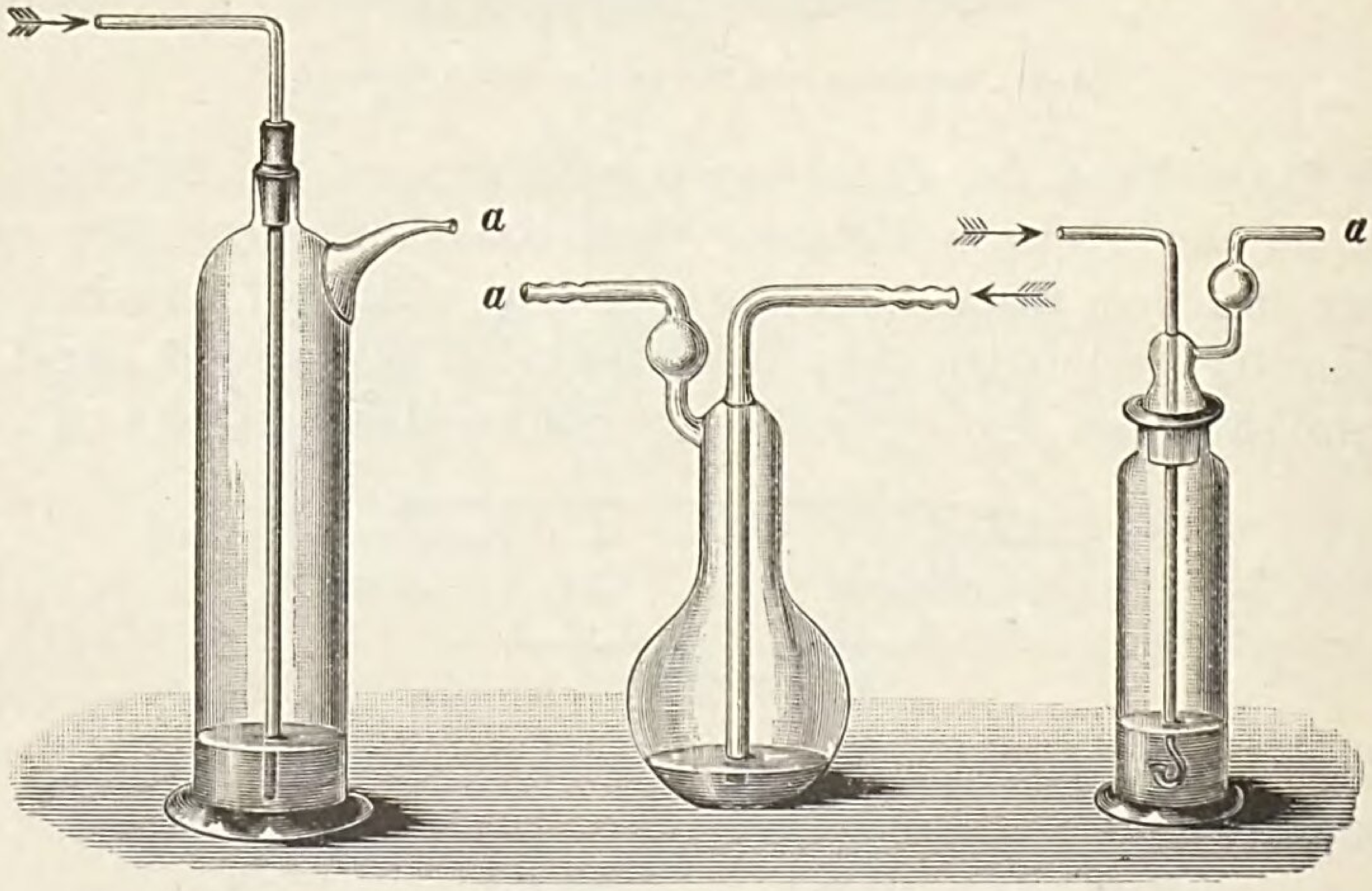


Fig. 3. Waschflaschen.

Das im Kölbchen befindliche Schwefeleisen hat sich nach der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure bis auf wenige in der Flüssigkeit schwebende Körperchen gelöst. Letztere bestehen aus Kohlenstoff, welcher im Eisen enthalten war. Durch Filtration, d. h. Durchgiessen durch ein lockeres, aus reiner Cellulose bestehendes Papier (Filtrirpapier), entfernt man die Kohlenstofftheilchen und erhält als Filtrat eine klare, blassgrüne Lösung von Eisenchlorür.

Filtration.

Verdampfen von Flüssigkeiten.

Um letzteres in fester Form zu erhalten, muss man das Lösungsmittel, hier salzsäurehaltiges Wasser, verdampfen. Das Verdampfen

von Flüssigkeiten kann entweder über freiem Feuer, oder in Wasser-, Oel- oder Sandbädern vorgenommen werden.

In den Wasserbädern, von welchen in Fig. 4 mehrere Formen abgebildet sind, wird Wasser in kupfernen oder gusseisernen Ge-

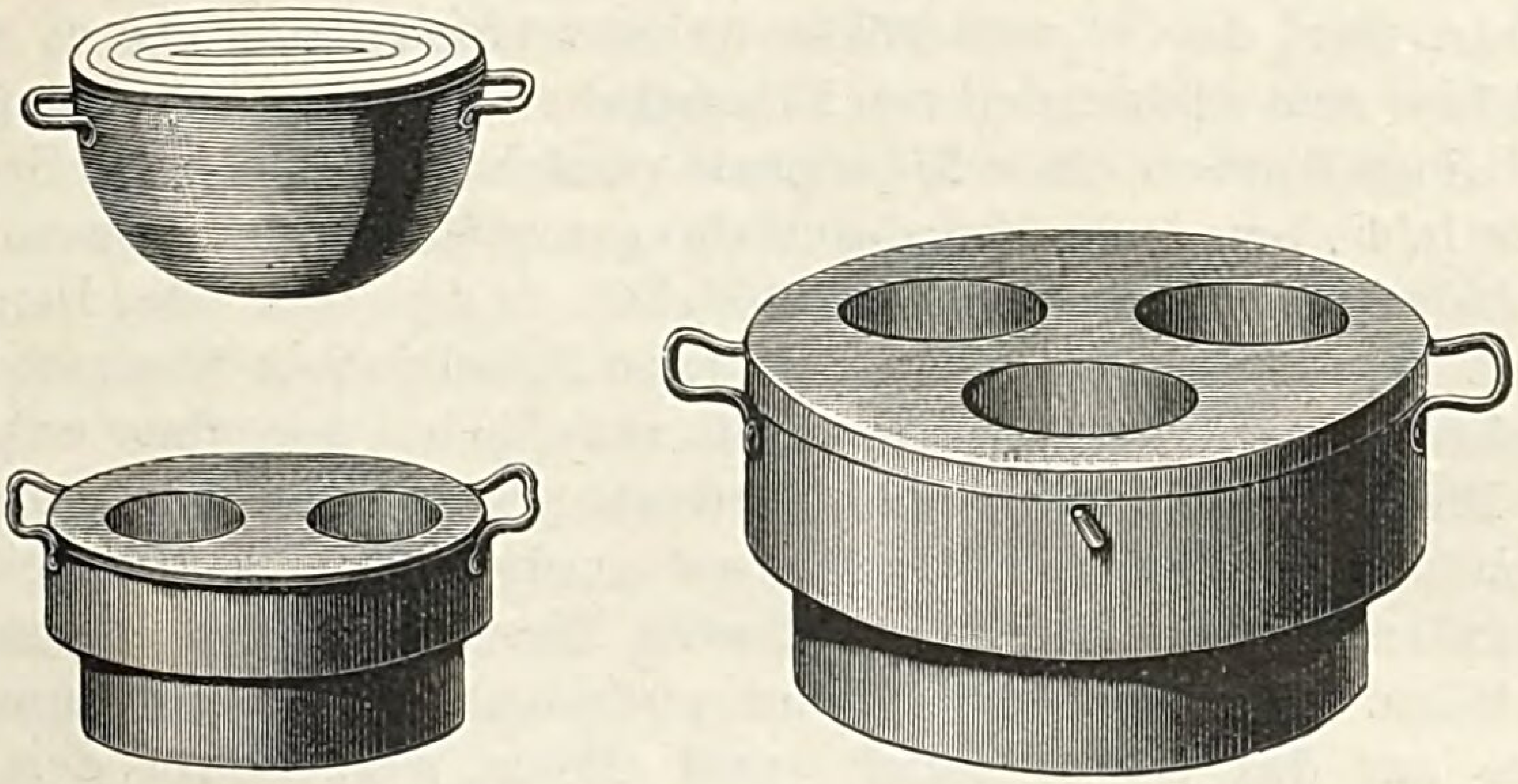


Fig. 4. Wasserbäder.

fässen zum Sieden erhitzt und die abzudampfende Flüssigkeit in einem Porcellan-, Glas- oder Zinnschälchen den Wasserdämpfen ausgesetzt.

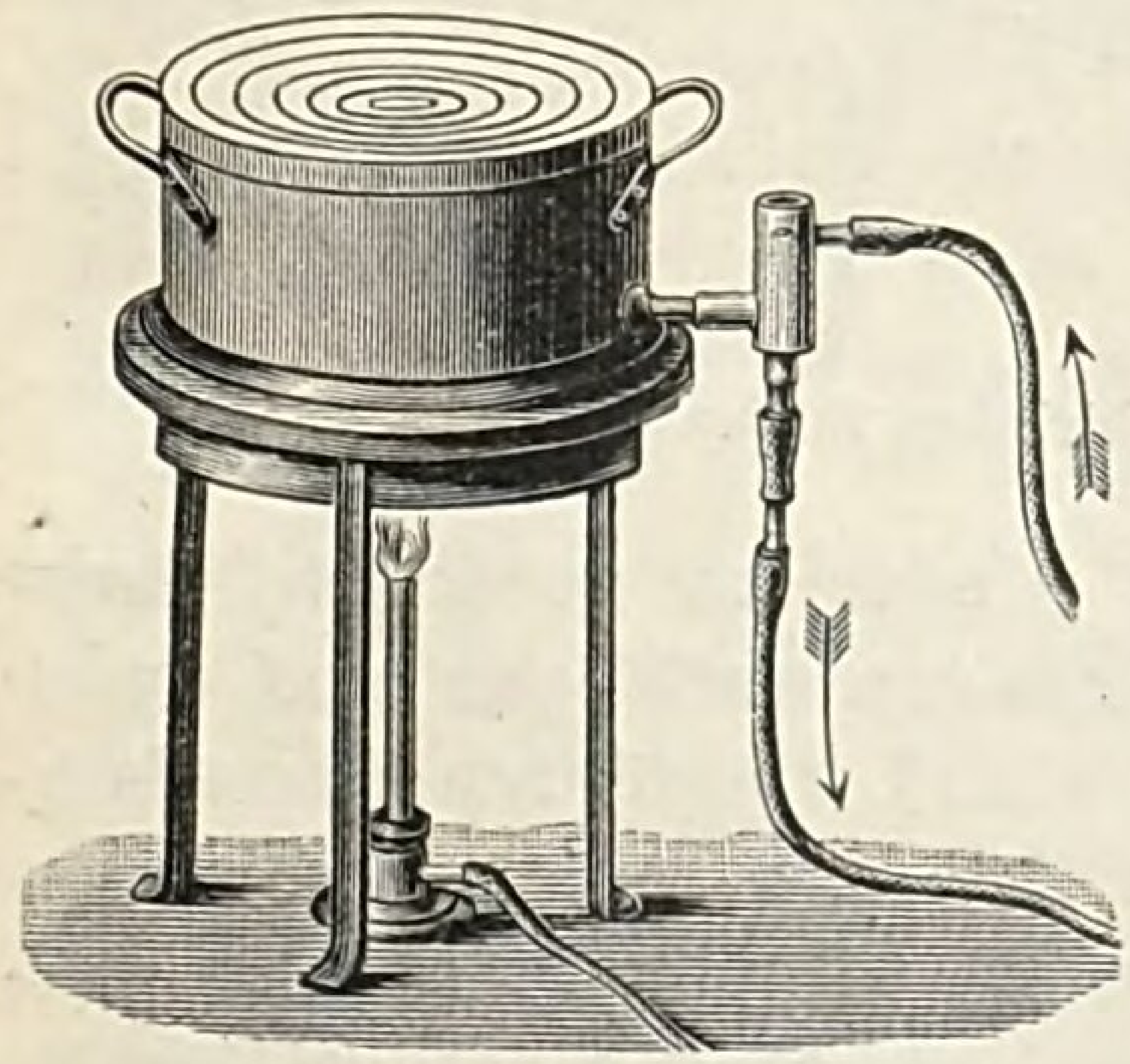


Fig. 5. Wasserbad mit selbstthätigem Wasserzufluss.

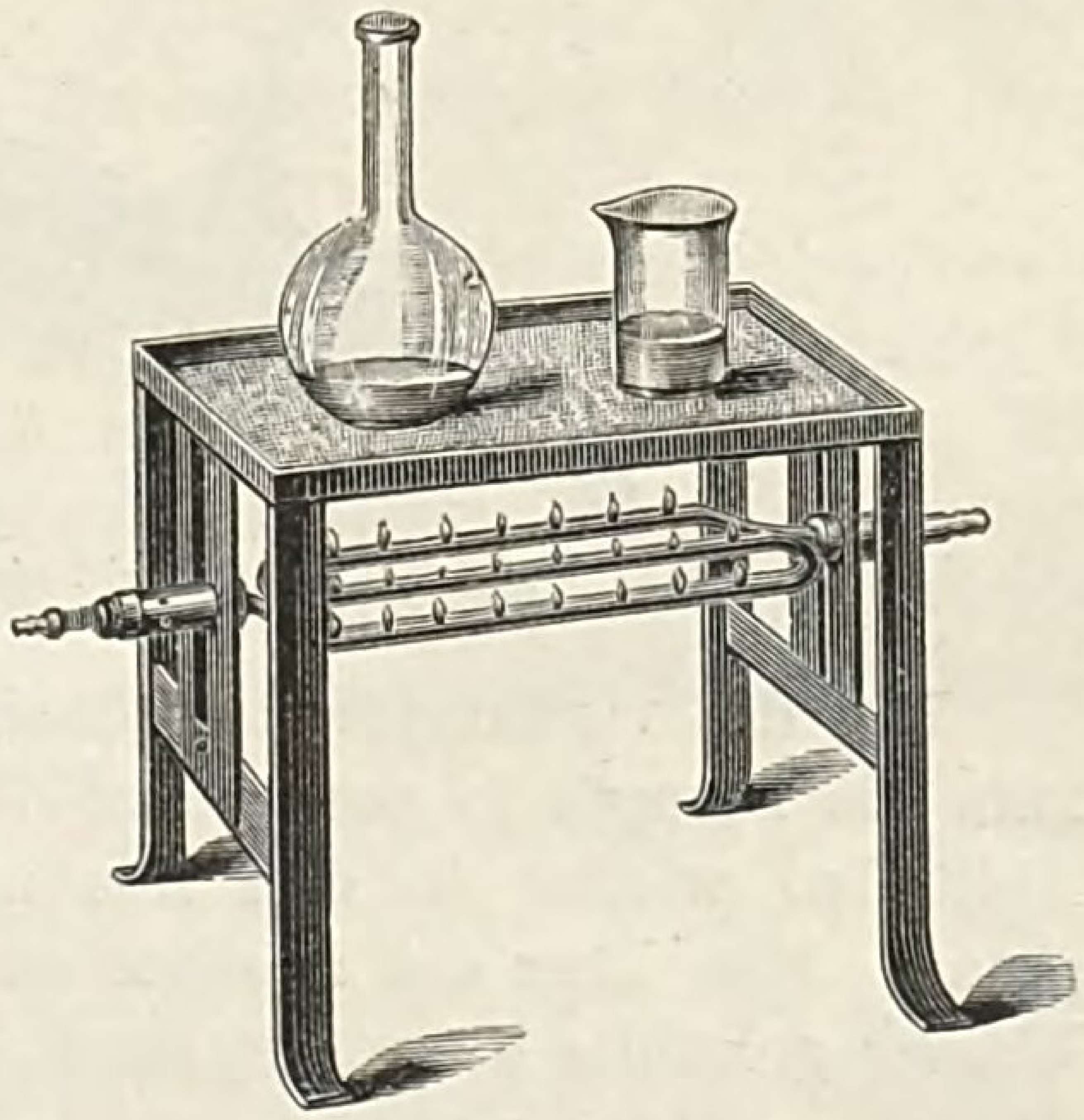


Fig. 6. Sandbad.

Da das verdampfende Wasser stetig ergänzt werden muss, hat man eine Vorrichtung ersonnen, welche die Verbindung des Wasserbades mit einer Wasserleitung gestattet. Fig. 5 zeigt ein solches

Wasserbad; in der Richtung der Pfeile strömt Wasser zu und ab und regelt so den Wasserstand des Wasserbades.

An Stelle des Wassers kann man auch durch Erhitzen in Oel (Paraffinöl, Baumöl u. s. w.), in welches man die mit Flüssigkeit gefüllten Schälchen einhängt, ein Verdampfen bewirken, und zwar benutzt man, da Oel weit höher erhitzt werden kann, ehe es siedet, Oelbäder zum Abdampfen von Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt.

Sieden von Flüssigkeiten.

Unter Sieden einer Flüssigkeit versteht man die beim Erhitzen unter lebhaftem Aufwallen durch die ganze Masse hindurch vor sich gehende Ueberführung einer Flüssigkeit in den Gas- oder Dampfzustand. Das Abdampfen kann bei vielen Flüssigkeiten aber schon geschehen, ohne dass ein Erhitzen bis zum Sieden derselben erfolgt.

Die Verwendung von Sandbädern (Fig. 6) zum Abdampfen hat besonders den Zweck, die die zu verdampfende Flüssigkeit enthaltenden Gefässe der unmittelbaren Einwirkung der Flamme zu entziehen. Hierdurch wird eine gleichmässigere Vertheilung der Hitze auf das Gefäss erzielt, und Gläser werden vor dem Zerspringen geschützt.

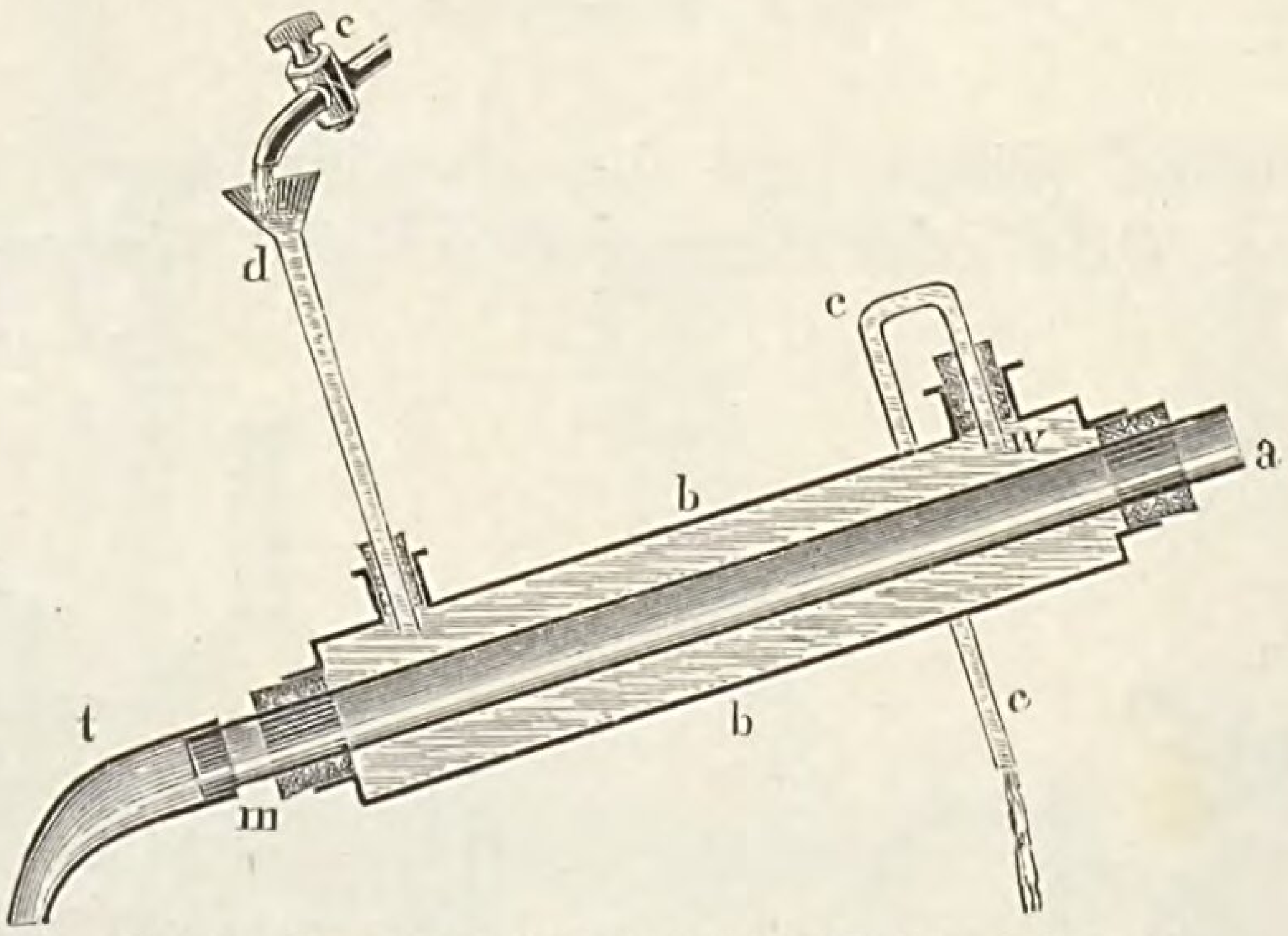


Fig. 7. Durchschnitt eines Liebig'schen Kühlers.

Um die verdampfende Flüssigkeit wieder zu gewinnen, kann man die Dämpfe in geeigneten Vorrichtungen auffangen und durch Abkühlen wieder in den flüssigen Zustand überführen, kondensiren. Man lässt die Dämpfe zu dem Zweck in eine durch kaltes Wasser gekühlte Röhre eintreten, worin sie zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche aus der Röhre herabtropft, destillirt*).

Destillation.

Man nennt diesen Vorgang Destillation. Für Laboratoriumszwecke kommt als Kühlvorrichtung besonders der Liebig'sche Kühler (Fig. 7) in Anwendung.

*) Abgeleitet von destillare, herabtröpfeln.

Fig. 7 zeigt den Durchschnitt eines Liebig'schen Kühlers. Die mittlere Glasröhre, in welcher sich die Dämpfe zu einer Flüssigkeit wieder verdichten, wird von kaltem Wasser umspült, welches in d einläuft und bei c warm wieder austritt.

Ist der der Destillation zu unterwerfende Körper eine Flüssigkeit, so spricht man kurzweg von Destillation, während man unter trockener Destillation das Erhitzen fester Körper (Holz, Stein- und Braunkohlen, Knochen u. s. w.) in eisernen oder thönernen Gefässen (Retorten) versteht, wobei in Folge einer Zersetzung neue, sich verflüchtigende Körper gebildet werden. Trockene Destillation.

Der Destillation nahe steht die Sublimation*). Dieselbe bezweckt die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers durch Erhitzen in den Dampfzustand und Verdichtung der Dämpfe zu dem ursprünglichen Körper, welcher auf diese Weise von begleitenden, nicht flüchtigen Stoffen getrennt werden kann. Erhitzt man in einem trockenen Reagenzglas ein Stückchen Salmiak, so „sublimirt" derselbe, ohne zu schmelzen, und die weissen Dämpfe setzen sich am oberen kälteren Theil des Glases in fester Form an. Sublimation.

Man füge zu einem Theil der durch Lösen von Schwefeleisen in Chlorwasserstoffsäure erhaltenen klaren Lösung nach Verdünnen mit Wasser die doppelte Gewichtsmenge Natronlauge.

Unter Natronlauge wird eine stark ätzende Flüssigkeit verstanden, welche gegen 15 Proc. Natriumhydroxyd oder Natronhydrat, einen festen Körper der Zusammensetzung $NaOH$, gelöst enthält.

Giesst man die Natronlauge in die salzsäurehaltige Eisenchlorürlösung ein, so entsteht eine starke Trübung, ein fester Körper scheidet sich ab und setzt sich am Boden des Reagenzglases nieder. Man nennt die aus Flüssigkeiten bewirkte Abscheidung fester Körper, die meist in Folge vor sich gegangener chemischer Veränderungen (chemischer Reaktionen) entstehen, Fällung und den abgeschiedenen Körper selbst Niederschlag. Fällung und Niederschlag.

Die Einwirkung des in der Natronlauge enthaltenen Natriumhydroxyds auf das Eisenchlorür hat sich in der Weise vollzogen, dass das Natrium sich mit dem Chlor des Eisenchlorürs zu Chlornatrium verbunden hat, während Eisenhydroxyd(ul) als unlöslicher Körper abgeschieden wurde:

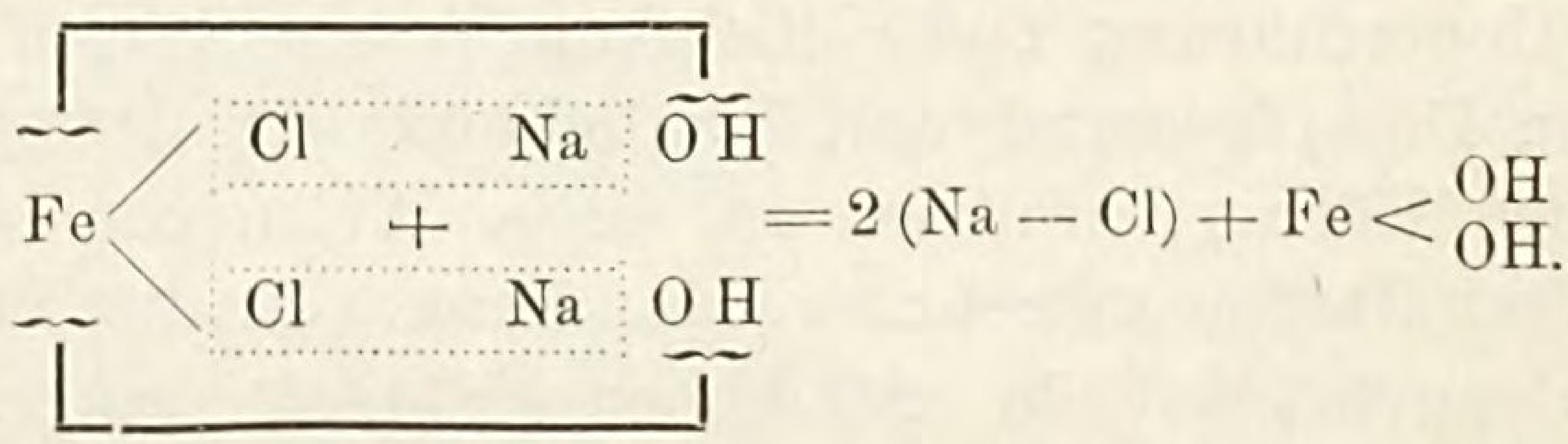
*) Abgeleitet von sublimare, emporheben.



Dieser chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{Fe\,Cl_2}_{\text{Eisenchlorür}} + \underbrace{2\,Na\,OH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{2\,Na\,Cl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{Fe\,(O\,H)_2}_{\text{Eisenhydroxyd(ul)}}$$

oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



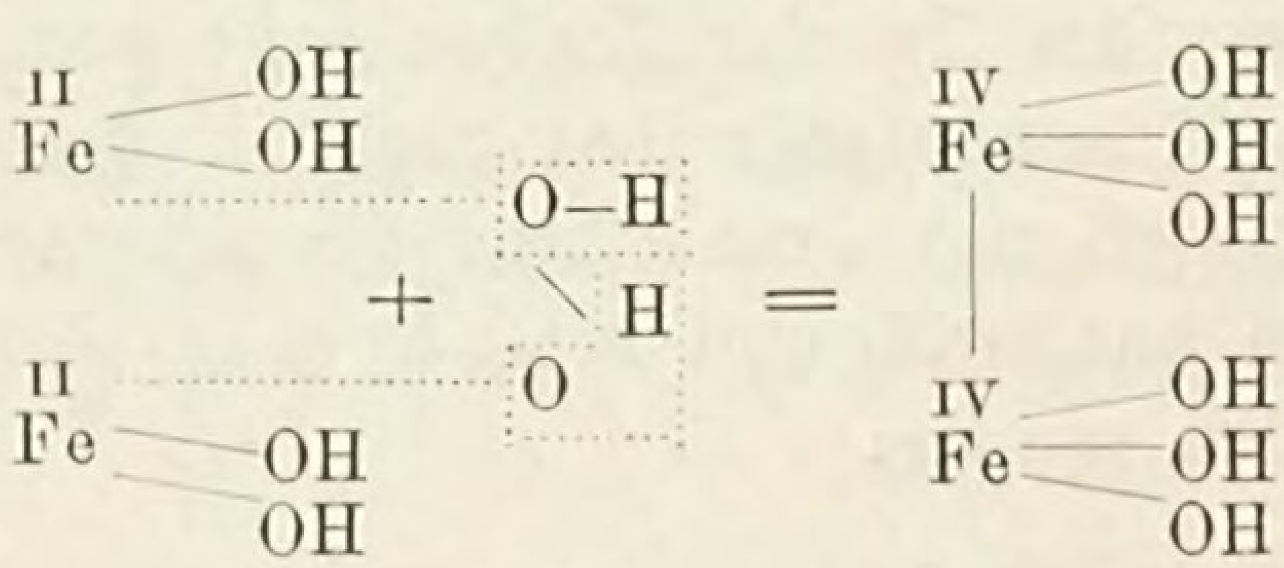
Das Eisenhydroxydul scheidet sich anfänglich als ein weisser Körper ab, welcher jedoch schnell eine schmutzig-grüne Färbung annimmt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff der Luft verändernd auf den gefällten Körper einwirkt und mit demselben eine Verbindung eingeht. Bei längerer Einwirkung des Sauerstoffs der Luft erhält man schliesslich einen rothbraun gefärbten Körper, in welchem das Eisen nicht mehr im zweiwerthigen, sondern im vierwerthigen Zustand sich befindet. Die Vereinigung von Sauerstoff mit Körpern nennt man Oxydation; in diesem Falle hat eine Oxydationswirkung durch die Luft stattgefunden.

Oxydation.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\underbrace{2\,Fe\,(O\,H)_2}_{\text{Eisenhydroxydul}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{Fe_2\,(O\,H)_6}_{\text{Eisenhydroxyd}}$$

oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



Der Körper $Fe_2\,(O\,H)_6$ ist ein Eisenhydroxyd, welcher mehr Sauerstoff als der Körper $Fe\,(O\,H)_2$ enthält. Man bezeichnet ihn

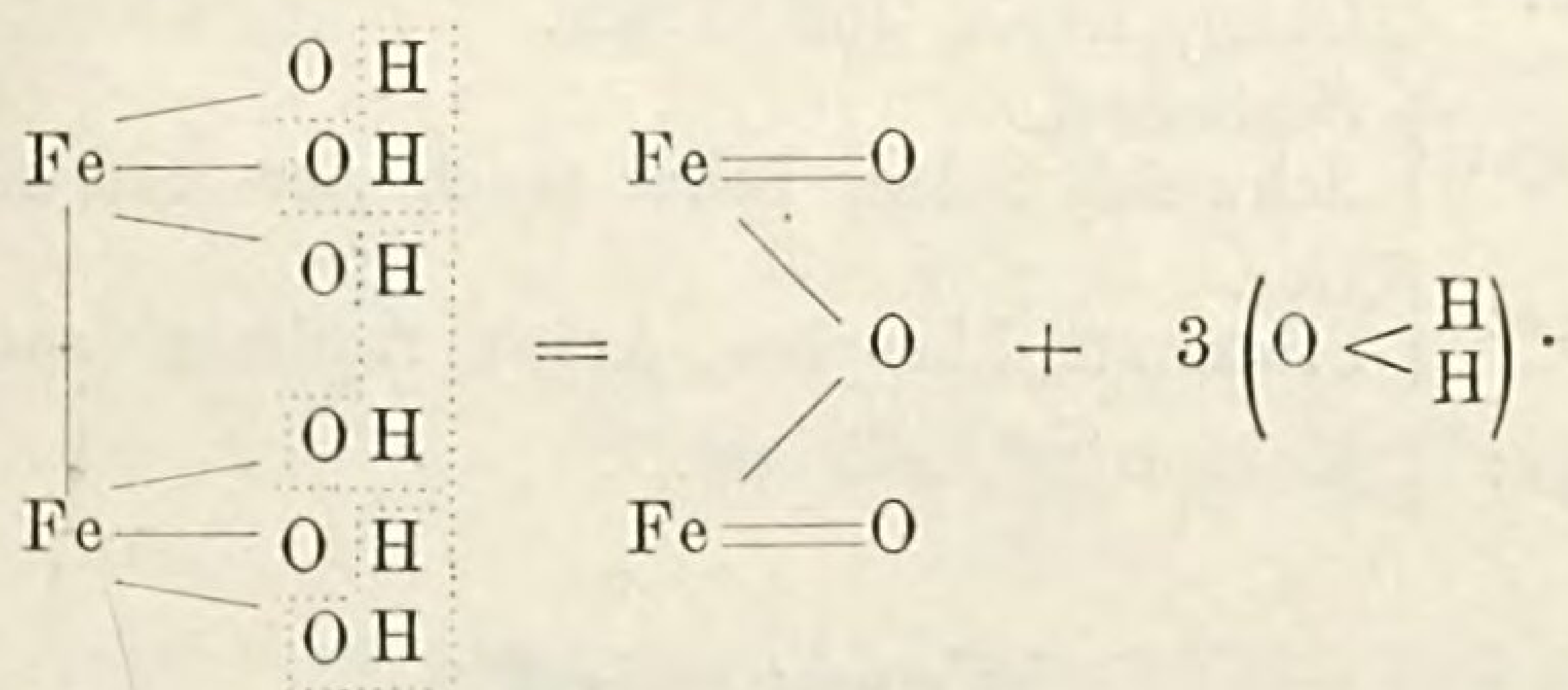
als Eisenhydroxyd, den sauerstoffärmeren Körper als Eisenhydroxydul.

Die Oxydation von Körpern kann aber nicht nur durch den Luftsauerstoff erfolgen, sondern auch durch andere chemische Körper, welche unter geeigneten Bedingungen leicht Sauerstoff abzugeben vermögen. Als solche sind zu nennen Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Quecksilberoxyd u. s. w. Davon wird später die Rede sein.

Hat man den Körper $Fe_2(OH)_6$ auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und erhitzt ihn sodann, so verliert er Wasser, und es hinterbleibt schliesslich ein rothbraunes Pulver, das Eisenoxyd Fe_2O_3:

$$\underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Eisenhydroxyd}} = \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



Diesem Körper Fe_2O_3 kann man den Sauerstoff durch starkes Glühen mit Kohle wieder entziehen. Der Kohlenstoff (Carboneum = C) verbindet sich dann mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds zu Kohlenoxyd:

$$\underbrace{F_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} + \underbrace{3\,C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{2\,Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{3\,CO}_{\text{Kohlenoxyd}}$$

und metallisches Eisen hinterbleibt. Man nennt diesen Vorgang der Sauerstofffortnahme „Reduktion“ *). Hierbei sind wir zu dem Körper, dem Eisen, zurückgelangt, von welchem ausgehend wir eine Reihe von Erscheinungen beobachtet haben. Reduktion.

Wir können uns nunmehr der Betrachtung der einzelnen Elemente zuwenden.

*) Abgeleitet von reducere, zurückführen (auf einfachere Verbindungen).

Anorganischer Theil.

I.

Die Metalloide.

Eintheilung der Metalloide.

Einwerthige:	Wasserstoff. Chlor, Brom, Jod, Fluor.
Zweiwerthige:	Sauerstoff. Schwefel, Selen, Tellur (auch vier- und sechswerthig).
Dreiwerthige:	Bor. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon (auch fünfwerthig).
Vierwerthige:	Kohlenstoff, Silicium.

Wasserstoff.

Hydrogenium*). $H = 1$.

Einwerthig.

Der Wasserstoff wurde im 16. Jahrhundert zuerst von Paracelsus beobachtet, als derselbe verdünnte Säuren auf Metalle einwirken liess. Erst im 18. Jahrhundert erkannte Cavendish (1766) den Wasserstoff als eigenthümliche Gasart, und Lavoisier lehrte später, dass dieselbe beim Verbrennen Wasser liefert.

Vorkommen. Der Wasserstoff findet sich auf der Erde im freien Zustande sehr selten, so in einigen vulkanischen Gasen, als Zersetzungsstoff organischer Verbindungen (in den Darmgasen der Menschen und mancher Thiere), in dem Steinsalz von Wieliczka, in grossen Mengen aber auf der Sonne und anderen Fixsternen. Chemisch gebunden bildet der Wasserstoff einen Bestandtheil des Wassers und der meisten organischen Körper.

Darstellung. Man kann den Wasserstoff aus dem Wasser frei machen:

*) Abgeleitet von ὕδωρ (hydor) Wasser und γεννάω (gennao), ich erzeuge.

1. durch den galvanischen Strom (durch Elektrolyse), wobei am negativen Pol dem Raum nach doppelt so viel Wasserstoffgas auftritt, wie am positiven Pol Sauerstoffgas (Fig. 8);

2. durch Einwirkung gewisser Metalle, wie Kalium oder Natrium auf Wasser. Man wirft ein linsengrosses Stückchen Kalium auf Wasser; mit grosser Lebhaftigkeit wird Wasserstoff entwickelt, welcher sich durch die bedeutende Reaktionswärme entzündet und wiederum zu Wasser verbrennt. Bei der Einwirkung von Natriummetall auf Wasser bewegt sich die schmelzende Natriumkugel auf demselben lebhaft hin und her, doch das entwickelte Wasserstoffgas kommt meist nicht zur Entzündung.

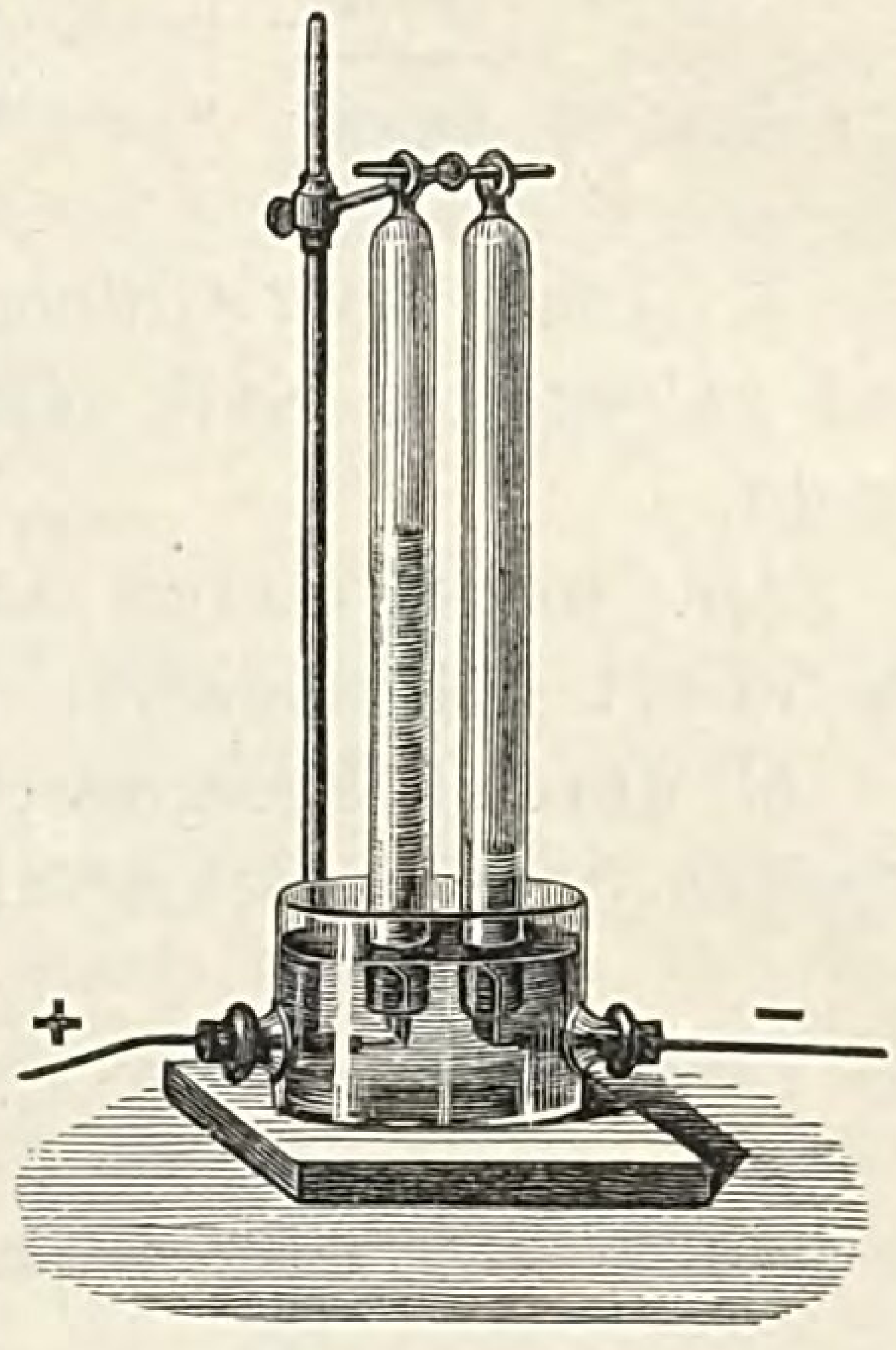


Fig. 8. Vorrichtung zur elektrolytischen Zerlegung des Wassers.

$$\underbrace{O<^{H}_{H}}_{\text{Wasser}} + \underbrace{K}_{\text{Kalium}} = \underbrace{O<^{K}_{H}}_{\substack{\text{KOH}\\\text{Kalium-}\\\text{hydroxyd}}} + \underbrace{H}_{\substack{\text{Wasser-}\\\text{stoff.}}}$$

Andere Metalle vermögen erst bei Glühhitze das Wasser zu zerlegen, so z. B. Eisen und Zink. Zu dem Zwecke treibt man

3. Wasserdämpfe durch ein mit Eisendrehspähnen gefülltes und zur Rothgluth erhitztes Rohr (Flintenlauf). Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen zu Eisenoxyduloxyd, während der Wasserstoff als Gas austritt und über Wasser aufgefangen werden kann (Fig. 9).

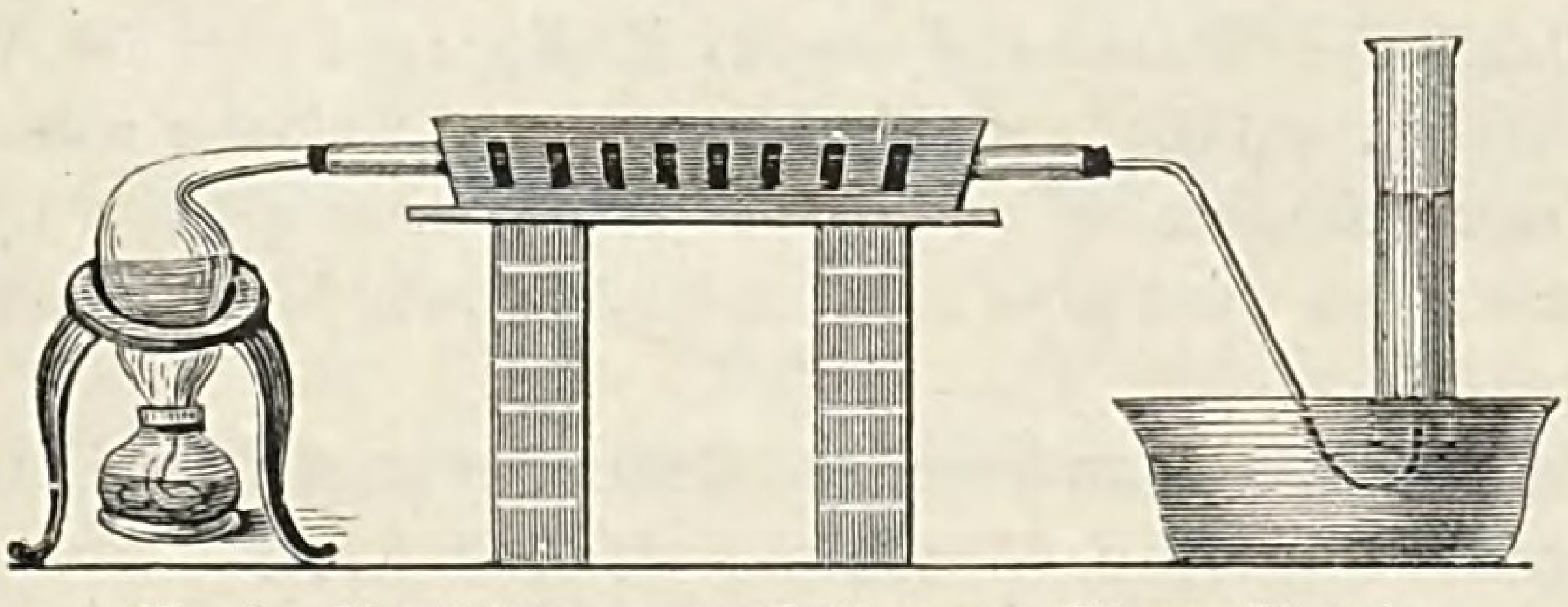


Fig. 9. Vorrichtung zum Leiten von Wasserdämpfen über glühende Eisendrehspähne.

4. Erwärmt man fein vertheiltes Zink (Zinkstaub) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge), so findet gleichfalls Wasserstoffentwicklung statt:

$$\underbrace{\begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix}}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zink}} = \underbrace{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}>Zn}_{\text{Zinkoxydkalium}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

5. Auch beim Glühen eines innigen Gemisches von Zinkstaub und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) wird Wasserstoff frei gemacht.

Am bequemsten und für die Darstellung kleiner Mengen am vortheilhaftesten erhält man den Wasserstoff

6. durch Uebergiessen von Metallen (Zink oder Eisen) mit verdünnten Säuren (Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure).

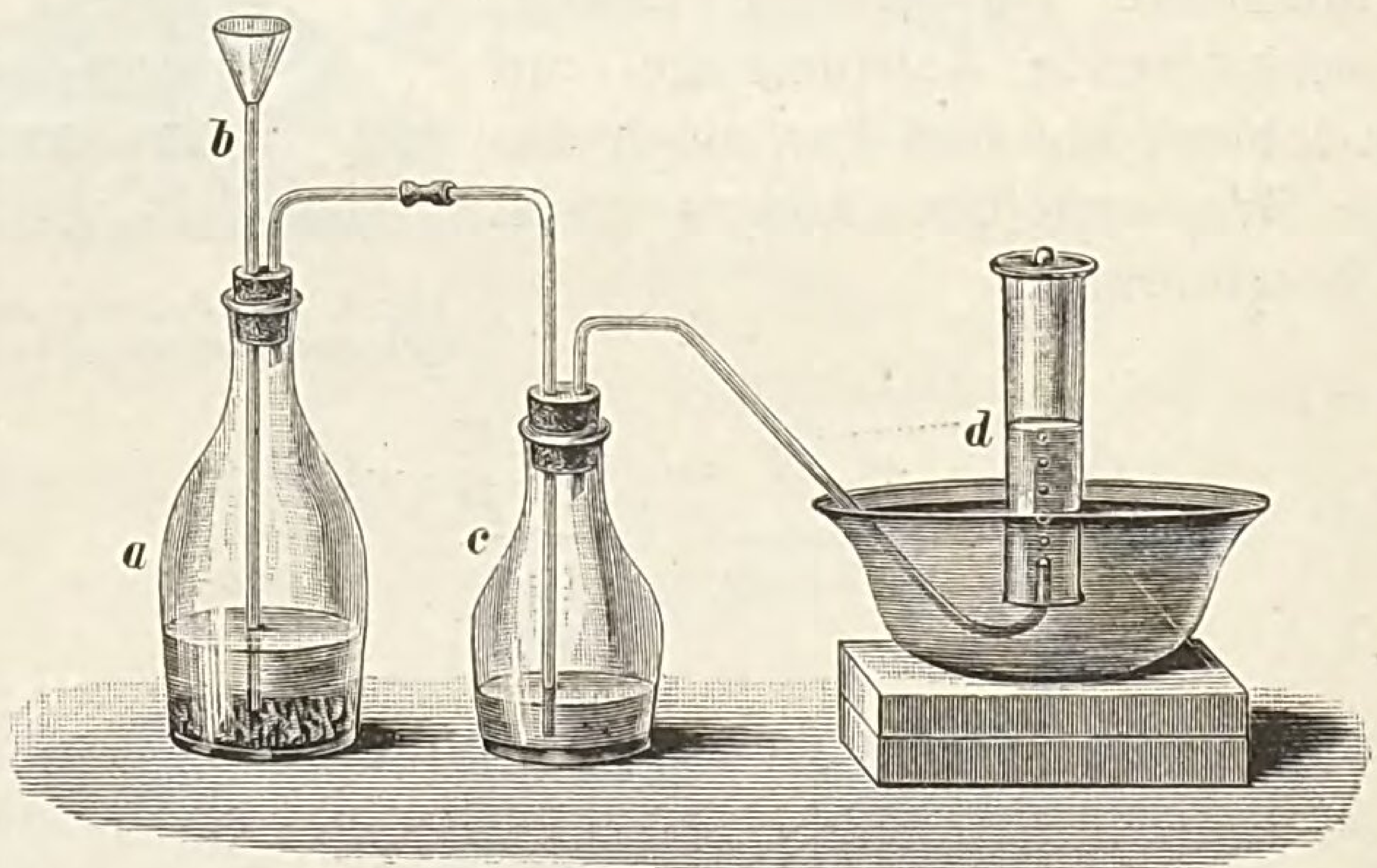


Fig. 10. Entwicklung von Wasserstoff aus Zink und verdünnten Säuren.

Man bringt Zink in kleinen Stücken (granulirt) in die Entwickelungsflasche a (Fig. 10), giesst durch das Trichterrohr b zunächst Wasser und lässt hierauf den vierten Theil vom Wasser an conc. Schwefelsäure nachfliessen. Man leitet den sich entwickelnden Wasserstoff zwecks Reinigung durch die Waschflasche c, welche etwas Wasser enthält, und fängt das Gas im Cylinder d auf. Der in eine Schale mit Wasser eingesenkte und selbst mit Wasser gefüllte Cylinder d wird durch die eintretenden Gasblasen nach und nach vom Wasser entleert und mit Wasserstoff angefüllt.

Die zwischen Zink und Schwefelsäure vor sich gehende Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{ZnSO_4}_{\text{Zinksulfat}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches bei einer Temperatur von -140^0 und

durch einen Druck von 600 Atmosphären zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Wasserstoff ist $14^1/_2$ mal leichter als Luft, sein spec. Gew. beträgt 0,0693.

Der Wasserstoff ist brennbar und verbrennt, indem er sich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet, mit schwach bläulicher Flamme zu Wasser:

$$\underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Mit Luft oder Sauerstoff gemengt und angezündet, verbrennt der Wasserstoff unter heftigen Explosionserscheinungen (Knallgas). Beim Anzünden von Wasserstoffgas ist daher grosse Vorsicht geboten und zu beachten, dass man die in den Entwicklungsgefässen vorhandene atmosphärische Luft zuvor durch den Wasserstoff austreiben muss, wozu in der Regel mehrere Minuten erforderlich sind. Vor dem Anzünden umgiebt man dann noch vorsichtigerweise das Entwicklungsgefäss mit einem Tuch.

Beim Verbrennen von Wasserstoff in reinem Sauerstoff (Knallgasgebläse) wird eine sehr hohe Temperatur erzielt, durch welche schwer schmelzbare Körper, wie Platin, verflüssigt werden können.

Der Wasserstoff ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel und führt in der Hitze die meisten Metalloxyde in Metalle über.

Chlor.

Chlorum*). Cl = 35,5.

Einwerthig.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Einwirkung von Salzsäure auf Braunstein entdeckt und daher anfänglich als „dephlogistisirte Salzsäure“ bezeichnet. Erst 1811 erkannte Davy das Chlor als einfachen Körper und benannte denselben nach seiner grünlichgelben Farbe.

Vorkommen. Das Chlor kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor. In Verbindung mit Wasserstoff bildet es die Chlorwasserstoffsäure, die sich in einigen Dampfausströmungen vulkanischer Gegenden, auch im Magensaft findet. Unter den Verbindungen mit Metallen ist das Chlornatrium oder Kochsalz die verbreitetste. Dasselbe bildet einen Bestandtheil des

*) Der Name ist abgeleitet von der Farbe des Chlors: χλωρός (chloros) grünlichgelb.

Meerwassers und kommt ausserdem an vielen Orten in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. An Kalium gebunden (Chlorkalium) findet sich das Element als Sylvin, sowie in Verbindung mit einigen anderen Metallen in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Chlors benutzt man die Verbindung desselben mit Wasserstoff, den Chlorwasserstoff, welcher in wässeriger Lösung unter dem Namen Salzsäure im Handel erhältlich ist. Bei der Einwirkung von leicht Sauerstoff abgebenden

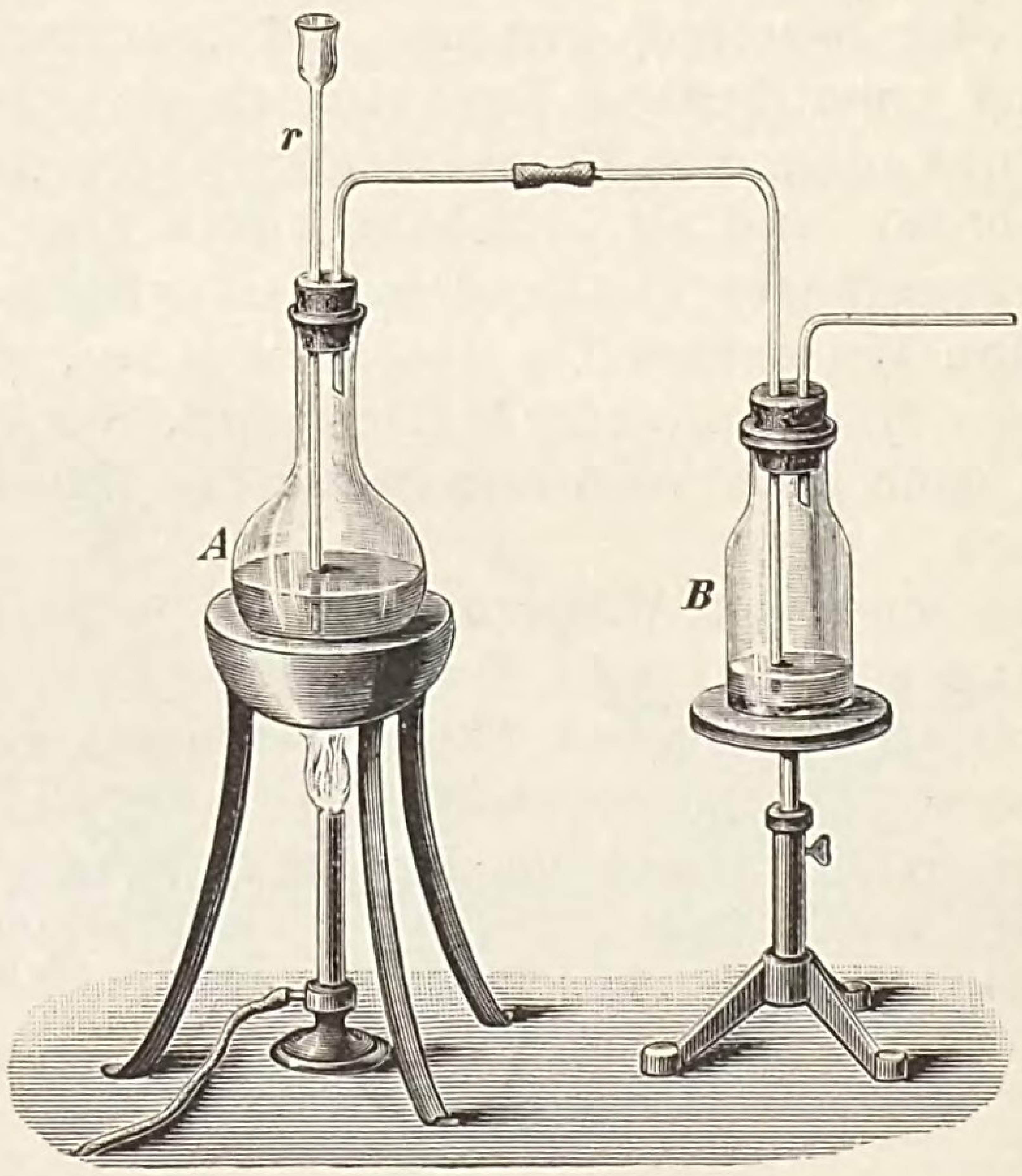


Fig. 11. Apparat zur Chlorgasdarstellung.

Körpern, z. B. Mangansuperoxyd (Braunstein) auf Chlorwasserstoff zerfällt der letztere unter Abgabe freien Chlors und Bildung von Wasser*):

$$\underbrace{MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{4\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{MnCl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Man giebt in den Kolben A (Fig. 11) erbsengrosse Stücke Braunstein, lässt durch die bis auf den Boden des Kolbens reichende Trichterröhre r Salzsäure einfliessen, sodass die Braunsteinstücke

*) Anm. Zunächst entsteht Mangantetrachlorid, welches durch die Wärme in Manganchlorür und Chlor zerlegt wird:

$$MnCl_4 = MnCl_2 + 2\,Cl.$$

gerade bedeckt sind, und erwärmt im Wasser- oder Sandbade. Das sich entwickelnde Chlor leitet man durch die Waschflasche B, welche wenig Wasser enthält, und kann es sodann über warmem Wasser auffangen oder, wenn man es im trockenen Zustande erhalten will, über Schwefelsäure. Letztere hält die mitgerissene Feuchtigkeit zurück. An Stelle der zur Chlorentwicklung benutzten Salzsäure kann man auch auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz verdünnte Schwefelsäure fliessen lassen. Die Einwirkung vollzieht sich sodann in der Weise, dass neben Natriumsulfat Manganosulfat, Wasser und Chlor entstehen:

$$\underbrace{2\,NaCl}_{\text{Chlornatrium}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Mangan-superoxyd}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{MnSO_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf **Chlorkalk** wird Chlor entwickelt. Chlorkalk besteht im Wesentlichen aus unterchlorigsaurem Calcium $Ca(OCl)_2$, welches durch Salzsäure im Sinne folgender Gleichung zerlegt wird:

$$\underbrace{Ca(OCl)_2}_{\text{Unterchlorigsaures Calcium}} + \underbrace{4\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Chlorcalcium}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{4\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Um für Laboratoriumszwecke jederzeit kleine Mengen Chlor zur Verfügung zu haben, formt man Chlorkalk unter Zusatz von Gyps zu kleinen Würfeln, giebt dieselben in einen Kipp'schen Apparat (Fig. 12), dessen untere Kugel A sie nahezu anfüllen, und lässt durch die Sicherheitsröhre r Salzsäure einfliessen. Die Chlorentwicklung beginnt sogleich; durch Oeffnen des Hahns h entweicht das Gas. Schliesst man den Hahn, so wird das in der Kugel B sich ansammelnde Gas einen Druck auf die im Raum A befindliche Flüssigkeit ausüben und diese durch die Ausmündungsröhre k in den Raum C zurückdrängen. Damit hört aber auch die weitere Einwirkung der Salzsäure auf die Chlorkalkwürfel auf; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der nur durch Wiederöffnen des Hahns h unterbrochen wird. Die in C hinaufgedrückte Flüssigkeit sinkt dann in den Raum A zurück, und das Gas entweicht aus dem Raum B durch h.

Der Kipp'sche Apparat wird auch zur Darstellung anderer Gase (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff u. s. w.) in Gebrauch gezogen.

Eine Lösung des Chlors in Wasser, das **Chlorwasser**, **Aqua chlorata** (Liquor Chlori, Aqua oxymuriatica) wird medicinisch

verwendet. Zur Bereitung kleiner Mengen Chlorwasser verfährt man wie folgt:

Den 500 ccm-Kolben A (Fig. 11), welcher in ein durch Gas oder Spiritus heizbares Wasserbad eingesetzt ist, füllt man zu $^3/_4$ mit erbsengrossen Braunsteinstücken und lässt durch die Trichterröhre r bis 250 g roher Salzsäure (30procentiger) einfliessen. Letztere muss die Braunsteinstücke nahezu bedecken. Man erhitzt nun das Wasser des Wasserbades zum Sieden, nachdem man an die Waschflasche B mittels Gummischlauches ein in das Aufnahmegefäss C (Fig. 13) mündendes, rechtwinklig gebogenes Glasrohr angeschlossen hat. Das ca. 1 Liter fassende, aus weissem Glase bestehende Aufnahmegefäss ist zur Hälfte mit Wasser

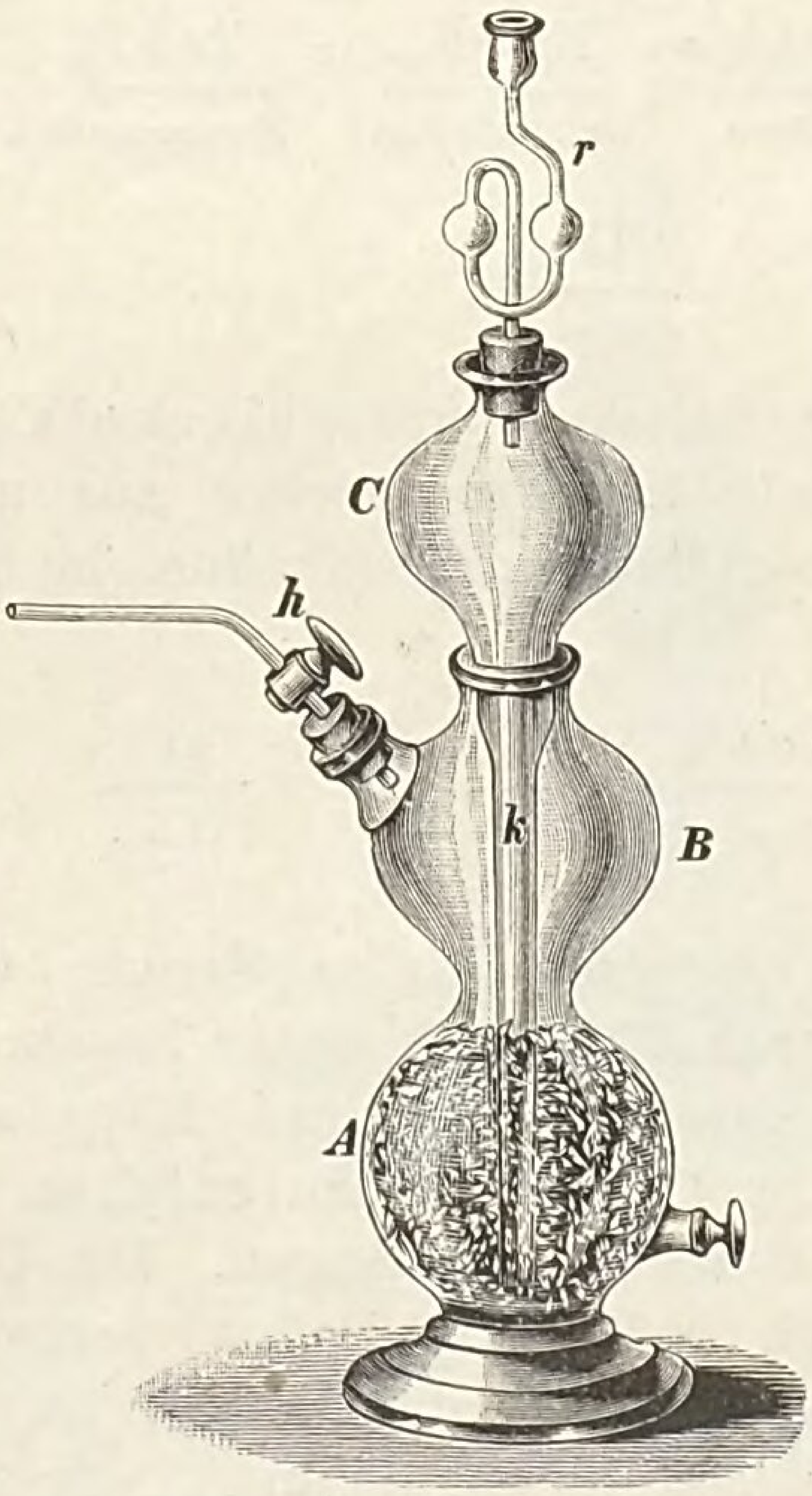


Fig. 12. Kipp'scher Apparat.

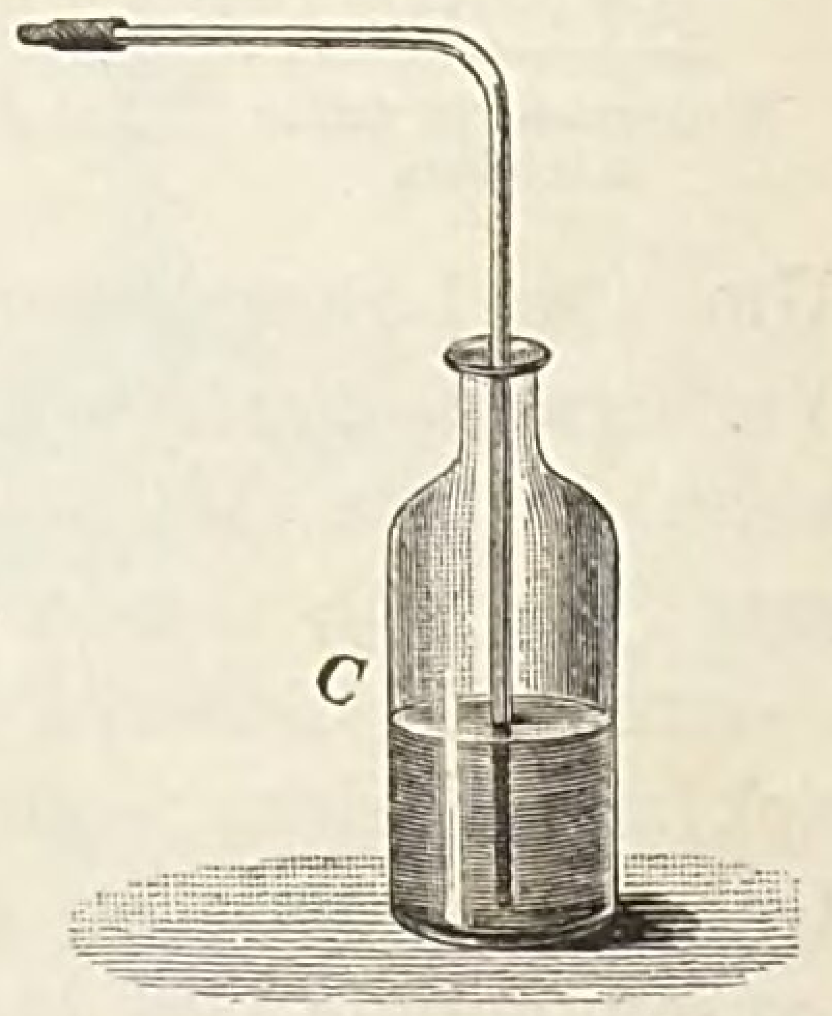


Fig. 13. Aufnahmegefäss für Chlorwasser.

gefüllt und durch einen Glasstopfen verschliessbar. Beginnt der über dem Wasser befindliche freie Raum des Aufnahmegefässes sich mit grüngelblichem Gas zu füllen, so ersetzt man das Gefäss durch ein gleich grosses zweites, ebenfalls halb mit Wasser gefülltes, verschliesst das erstere mit dem dazu gehörigen Glasstopfen und schüttelt um. Das Wasser löst das Gas und beim Abnehmen des Glasstopfens dringt die äussere Luft mit Gewalt in die Flasche ein. Man wechselt nun mit Einleiten und Umschütteln der beiden Flaschen so lange ab, bis dieselben mit Chlor gesättigte Lösungen enthalten, was sich daran kenntlich macht, dass beim Abheben des Stopfens ein Einströmen von Luft nicht mehr bemerkbar ist. Hiernach entleert man die Flaschen, sie durch zwei neue Aufnahmegefässe

ersetzend, in kleinere, gegen 200 g haltende, dunkel gefärbte Flaschen. Man füllt diese bis an den Hals, verschliesst mit einem Glasstopfen, überbindet mit Pergamentpapier und bewahrt sie an einem kühlen Orte auf. Da das Licht zersetzend auf Chlorwasser einwirkt, umgiebt man zweckmässig auch schon während des Einleitens das Aufnahmegefäss mit einem dunklen Tuche.

Man hat dafür Sorge zu tragen, dass die Chlorentwicklung an einem luftigen Orte, im Freien oder unter einem guten Abzuge vorgenommen wird. Chloreinathmung ist der Gesundheit sehr nachtheilig. Als Gegenmittel wendet man an: das Aufathmen von Aether- oder Alkoholdampf; auch empfiehlt sich, einige Tropfen Spiritus Aetheris nitrosi mit Wasser verdünnt zu verschlucken.

Die grösste Menge Chlor wird von Wasser bei einer Temperatur gegen $+10^0$ aufgenommen, weshalb man das mit Chlor zu sättigende Wasser am besten auf dieser Temperatur erhält. Bei einer Temperatur von gegen $+2^0$ entstehen Krystalle von Chlorhydrat, $Cl_2 + 10H_2O$, welche die Leitungsröhre verstopfen.

Das Chlorwasser bildet eine klare, gelbgrüne, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von erstickendem Geruche, welche Lackmuspapier sofort bleicht und in 1000 Th. mindestens 4 Th. Chlor enthalten soll.

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlichgelbes Gas von erstickendem Geruch. Durch Abkühlung auf -40^0 oder bei 15^0 unter einem Druck von 4 Atmosphären lässt es sich zu einer schweren, dunkelgelben Flüssigkeit verdichten. Das spec. Gewicht des Gases beträgt 2,45 auf Luft bezogen. Wasser löst bei 10^0 die grösste Menge Chlor, nämlich 2,585 Raumtheile. Die wässerige Lösung, das Chlorwasser, wird durch das Sonnenlicht zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff entweicht:

$$\underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Man kann diese Zersetzung durch folgenden Versuch veranschaulichen:

Eine lange, unten zugeschmolzene Glasröhre füllt man mit Chlorwasser bis zum Rande, stellt dieselbe umgekehrt in ein Schälchen mit Chlorwasser, ohne dass Flüssigkeit herausfliesst, und setzt die Glasröhre, das zugeschmolzene Ende nach oben gerichtet, dem Sonnenlichte aus. Man bemerkt alsbald ein Aufsteigen von Gasbläschen (Sauerstoff), die sich im oberen Theil der Röhre ansammeln. —

Die Bildung von Chlorwasserstoff in Chlorwasser kann man dadurch nachweisen, dass man letzteres mit metallischem Quecksilber schüttelt, bis der Chlorgeruch verschwunden ist. Die über dem gebildeten schwarzen Chlorquecksilber stehende Flüssigkeit röthet blaues Lackmuspapier, wenn Salzsäure zugegen war. Letztere greift das Quecksilber nicht an.

Das Chlor besitzt eine starke Verwandtschaft zu fast allen Elementen. Mit den Metallen vereinigt es sich zu Metallchloriden.

Wirft man gepulvertes Antimon oder Wismuth in ein mit trockenem Chlorgase gefülltes Gefäss, so findet die Bildung von Chlormetallen unter Feuererscheinung statt.

Das Chlor zerstört organische Körper, indem es Wasserstoff denselben entzieht. Hierauf beruht auch die Fähigkeit des Chlors, organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarbstoffe, zu bleichen (z. B. Lackmus, Indigo). Fäulnissstoffe und Bakterien werden durch das Chlor zerstört; daher seine Anwendung zu Desinfektionszwecken. —

Die Verbindung des Chlors mit Wasserstoff: Chlorwasserstoff, Salzsäuregas, HCl, bildet sich durch unmittelbare Vereinigung beider Elemente. Im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Vereinigung nur allmälig, im vollen Sonnenlichte, auch beim Durchschlagen elektrischer Funken, sogleich und unter heftiger Explosion. Eine wässerige Auflösung von Chlorwasserstoff führt den Namen Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure, Acidum hydrochloricum, Acidum muriaticum und ist im Handel in verschiedenen Reinheitsgraden (Acid. hydrochloric. crudum oder rohe Salzsäure, Acid. hydrochloric. purum oder reine Salzsäure) und in verschiedenen Stärkegraden erhältlich. Letztere sind entweder nach Procenten (die reine Salzsäure des deutschen Arzneibuches ist eine 25 Gewichts-Proc. HCl haltende Säure) oder nach dem specifischen Gewicht oder endlich nach Baumé-Graden ausgedrückt, welch' letztere Bezeichnung sich besonders in der Technik erhalten hat.

Die wasserfreie Salzsäure oder das Chlorwasserstoffgas ist ein farbloses, an feuchter oder besonders ammoniakhaltiger Luft weisse Nebel bildendes, stechend riechendes Gas.

Zur **Darstellung der Salzsäure** zersetzt man Metallchloride, hauptsächlich Kochsalz (Natriumchlorid), mit Schwefelsäure. Je nachdem man hierbei 1 oder 2 Moleküle Kochsalz auf 1 Molekül Schwefelsäure anwendet, entstehen neben Salzsäure entweder saures schwefelsaures (Natriumdisulfat) oder einfach schwefelsaures Natrium (Natriumsulfat):

$$1.\quad \underbrace{NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{NaHSO_4}_{\text{Natriumdisulfat.}}$$

$$2.\quad 2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Die vollständige Entbindung der Salzsäure nach der im Sinne der Formel 2 sich vollziehenden Einwirkung geschieht erst bei höherer Temperatur (gegen 300°). Man wendet daher die unter 1 angegebenen Verhältnisse an, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefel-

säure, und kann schon bei einer Temperatur von gegen 100 bis 110⁰ die Einwirkung zu Ende führen.

Die Salzsäure erscheint im Handel meist als Erzeugniss der chemischen Grossindustrie. Eine stark verunreinigte Salzsäure wird als Nebenstoff bei der Darstellung von Soda (s. dort!) nach dem Leblanc'schen Verfahren gewonnen. Man bereitet aus dieser Säure durch wiederholte, vorsichtig geleitete Destillation die reine

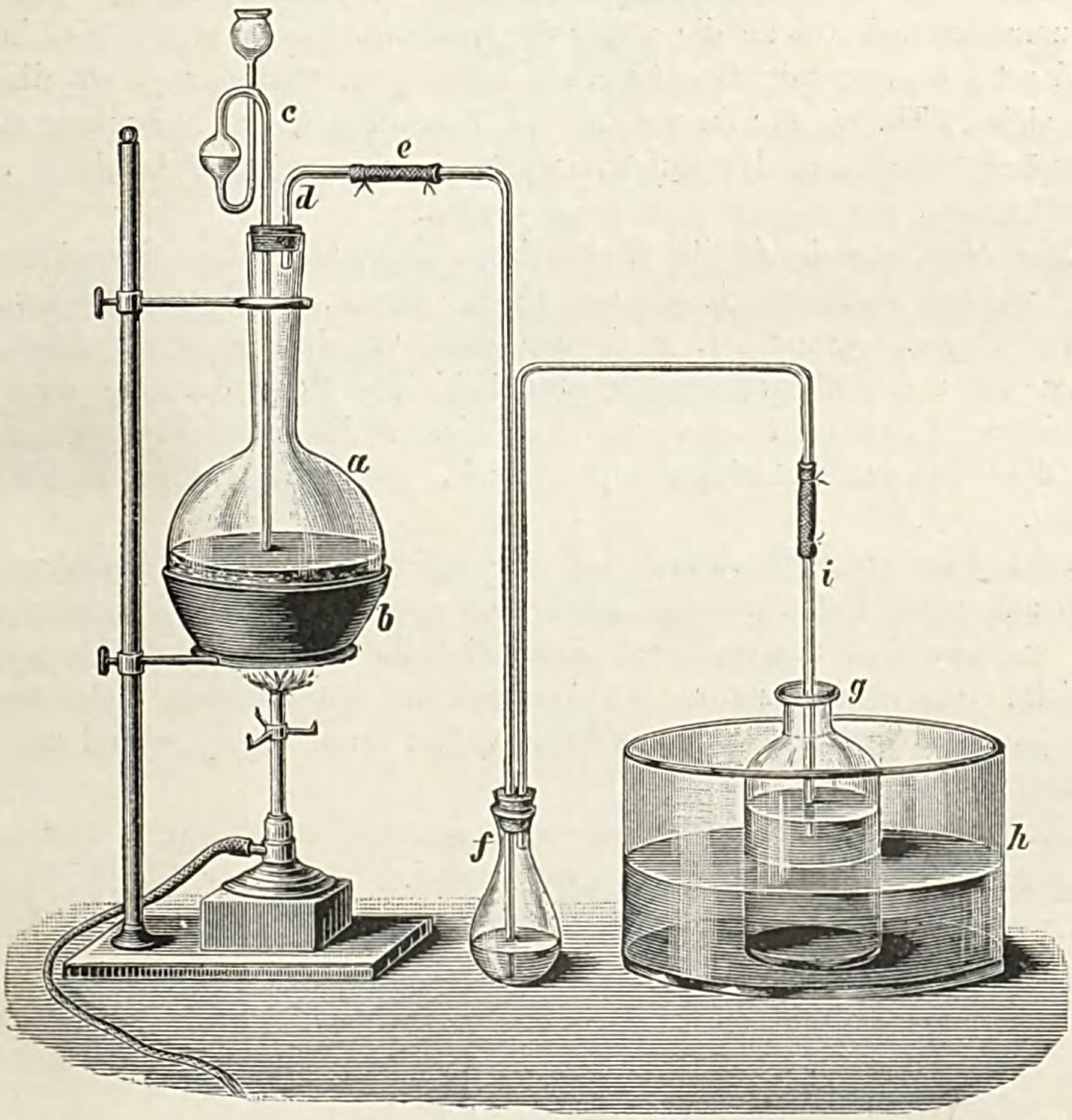


Fig. 14. Vorrichtung zur Salzsäuredarstellung.

Salzsäure oder gewinnt letztere durch Behandeln von reinem Kochsalz mit reiner Schwefelsäure.

Neuerdings wird das in den Stassfurter Salzlagern in grossen Mengen sich findende Magnesiumchlorid zur Salzsäuredarstellung verwendet, indem man es mit Wasserdämpfen erhitzt. Hierbei wird neben Salzsäure Magnesiumoxychlorid bez. Magnesiumoxyd (Magnesia) gebildet:

$$\underbrace{MgCl_2}_{\text{Magnesiumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Salzsäure.}}$$

Zur Darstellung kleiner Mengen reiner Salzsäure verfährt man, wie folgt:

Man trägt in den Rundkolben a (Fig. 14), welcher bis gegen 5 Liter Inhalt fassen kann, 10 Th. grober Krystalle eines von Arsen, Brom- und Jodverbindungen freien, trockenen Kochsalzes ein, setzt den etwa bis zur Hälfte gefüllten Kolben in das Sandbad b und verschliesst ihn mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen, in dessen Oeffnungen man einerseits das Welter'sche Sicherheitsrohr c, andererseits das Gasableitungsrohr d einfügt. Letzteres schliesst man mittels des Gummischlauches e an die wenig Wasser enthaltende kleine Waschflasche f an und setzt letztere mit dem Aufnahmegefäss g in Verbindung. In diesem befinden sich 15 Th. Wasser, in welches die Zuleitungsröhre i nur wenig eintaucht. Zweckmässig stellt man das Aufnahmegefäss in eine grössere Schale (h), um es durch Umgeben mit kaltem Wasser zu kühlen.

Man lässt nun durch die Welter'sche Sicherheitsröhre ein erkaltetes Gemisch, welches durch Eingiessen von 18 Th. reiner, concentrirter Schwefelsäure in 4 Th. Wasser bereitet ist, nach und nach zu dem Kochsalz fliessen. Die Entwicklung von Chlorwasserstoff geht bald vor sich; derselbe wird in der Waschflasche f gewaschen und von dem Wasser des Gefässes g aufgenommen. Lässt die Chlorwasserstoffentwicklung nach, so erwärmt man vorsichtig das Sandbad.

Nach beendigter Einwirkung hat sich der Rauminhalt des Aufnahmegefässes von 15 auf gegen 18,5 Th. vergrössert. Das spec. Gew. des Inhalts beträgt gegen 1,138, welches einer Salzsäure mit einem Gehalte von 28 Proc. Chlorwasserstoff entspricht. Um eine Salzsäure des Arzneibuches mit 25 Proc. Chlorwasserstoffgehalt (= spec. Gew. 1,124) daraus herzustellen, muss entsprechend mit Wasser verdünnt werden.

Die Salzsäure besitzt einen stark sauren Geschmack, röthet blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) und vermag bei der Einwirkung auf Metalle ihren Wasserstoff gegen letztere auszutauschen:

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf kohlensaure Salze entweicht Kohlensäureanhydrid unter Aufbrausen, während neben Wasser Metallchlorid entsteht:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{2\,KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäureanhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Fügt man zu einer verdünnten wässerigen Lösung von salpetersaurem Silber (Silbernitrat) einen Tropfen Salzsäure, so entsteht eine weisse Fällung von Chlorsilber, welches, dem direkten Sonnenlichte

ausgesetzt, sich schwärzt. Beim Hinzufügen von überschüssigem Salmiakgeist wird es gelöst. Man benutzt dieses Verhalten gegen Silbernitrat zum Nachweise des Chlorwasserstoffs.

Brom.

Bromum*). Br = 80.

Einwerthig.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier im Meerwasser entdeckt.

Vorkommen. Das Brom kommt nur gebunden an andere Elemente in der Natur vor, besonders an Kalium, Natrium, Magnesium. Solche Metallbromide finden sich im Meerwasser, in mehreren Salzquellen (Kreuznach, Kissingen), in besonders reichlicher Menge in den Stassfurter Abraumsalzen.

Gewinnung. Die Mutterlaugen, welche von der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze herrühren und reich an Bromsalzen sind, werden zur Trockene verdampft, und das Brom aus den Salzen in ähnlicher Weise frei gemacht, wie das Chlor aus dem Chlornatrium, nämlich unter Hinzufügung von Braunstein (Mangansuperoxyd) und Schwefelsäure:

$$\underbrace{2\,NaBr}_{\text{Natriumbromid}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{MnSO_4}_{\text{Manganosulfat (schwefelsaures Manganoxydul)}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Br}_{\text{Brom.}}$$

Die erwähnten Mutterlaugen enthalten neben Bromsalzen aber auch Chlormetalle. Um nun die gleichzeitige Entwicklung von Chlor zu vermeiden, wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als zur Zersetzung der Bromsalze, welche zuerst erfolgt, nöthig ist.

Das dampfförmig entweichende Brom wird in abgekühlten Thonvorlagen aufgefangen.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkelrothbraune, chlorähnlich riechende, schwere Flüssigkeit (spec. Gew. 2,9 bis 3), welche schon bei gewöhnlicher Wärme gelbrothe Dämpfe bildet. Man bewahrt das Brom daher unter Wasser auf. Es löst sich in 30 Theilen Wasser, leicht in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit tiefrothgelber Farbe. Die wässerige Lösung des Broms (0,5 auf 100 Th.) führt den Namen Bromwasser, Aqua bromata.

Bei $-24,5^{0}$ erstarrt das Brom zu einer dunkelrothbraunen,

*) Der Name ist abgeleitet von dem üblen Geruche des Elements: βρῶμος (bromos), Gestank.

metallglänzenden Krystallmasse; wasserhaltiges Brom wird schon bei — 8° fest. Zwischen 58 und 59° siedet es.

Das Brom steht in chemischer Hinsicht dem Chlor sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel etwas schwächer als dieses. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metallbromiden) wird das Brom durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässerigen Bromkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so erscheint letzteres, nachdem es sich zufolge seiner Schwere am Boden des Probirglases angesammelt hat, durch gelöstes Brom rothgelb gefärbt.

Das Brom ist sehr giftig; sein Dampf reizt heftig die Athmungsorgane.

Während das Chlor mit dem Wasserstoff schon im Sonnenlicht sich leicht zu Chlorwasserstoff vereinigt, geht das Brom mit Wasserstoff eine Verbindung zu Bromwasserstoff erst bei Glühhitze oder in Berührung mit Platinschwamm ein.

Bromwasserstoff, HBr. In den Handel gelangt eine in ihren Eigenschaften der Salzsäure ähnliche, farblose, wässerige Lösung unter dem Namen Bromwasserstoffsäure, Acidum hydrobromicum, welche 25 Proc. HBr enthält und das spec. Gewicht 1,204 besitzt.

Die Darstellung der Bromwasserstoffsäure geschieht entweder wie die der Chlorwasserstoffsäure durch vorsichtig geleitete Destillation von Bromkalium oder Bromnatrium mit verdünnter Schwefelsäure oder, weil nach dieser Methode bei der Hitze die Schwefelsäure leicht zersetzend auf den Bromwasserstoff einwirkt, besser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf unter Wasser befindliches Brom. Im Wesentlichen vollzieht sich die Einwirkung hierbei im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{2\,Br}_{\text{Brom}} = \underbrace{2\,HBr}_{\text{Bromwasserstoff}} + \underbrace{S}_{\text{Schwefel.}}$$

Man erwärmt schwach, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, destillirt die Bromwasserstoffsäure aus einem Sandbade und bringt das Destillat auf die verlangte Stärke.

Auch durch Behandeln von Phosphortribromid mit wenig Wasser entsteht Bromwasserstoff:

$$\underbrace{PBr_3}_{\text{Phosphortribromid}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_3PO_3}_{\text{Phosphorige Säure}} + \underbrace{3\,HBr}_{\text{Bromwasserstoff.}}$$

Jod.

Jodum*). $J = 127$.

Einwerthig.

Das Jod wurde zuerst 1812 von Courtois beim Verarbeiten von Vareclaugen auf Soda beobachtet. Varec oder Varech nennt man in Frankreich (Normandie) die durch Veraschen von Seealgen erhaltenen Rückstände; in England führen sie die Bezeichnung Kelp.

Vorkommen. Das Jod findet sich nur an Metalle gebunden in der Natur. Solche Metalljodide kommen in manchen Salzquellen und Salzlagern vor, in einigen Silbererzen, Thonschiefern, auch in den Steinkohlen, ferner in allen See- und Strandpflanzen, besonders in den Fucus- und Laminaria-Arten, in vielen Seethieren, wie im Badeschwamm, in den Seesternen, dem Thran der Seefische. Das Meerwasser enthält auf 300000 Th. 1 Th. Jod.

In Europa dient vorwiegend die Asche der Fuceae (Fucus, Laminaria), welche in weitaus grösster Menge das Jod aus dem Meerwasser aufnehmen (die Asche enthält gegen 0,5 Proc.), zur Jodgewinnung; in Amerika werden besonders die Mutterlaugen des Chilisalpeters zu gleichem Zwecke benutzt.

Gewinnung. Die Jodgewinnung geschieht:

1. Wie die des Chlors oder Broms, indem man die Jodide mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterwirft:

$$\underbrace{2\,NaJ}_{\text{Natrium-jodid}} + \underbrace{MnO_2}_{\text{Mangan-superoxyd}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefel-säure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natrium-sulfat}} + \underbrace{MnSO_4}_{\text{Mangano-sulfat}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod.}}$$

Da neben den Jodiden auch Chloride und Bromide in der Asche der Meeresalgen vorkommen, die Jodide aber vor den Chloriden und Bromiden durch Braunstein und Schwefelsäure eine Zerlegung erfahren, so wendet man nur so viel Schwefelsäure an, als gerade zur Zersetzung der Jodide erforderlich ist und lässt die Temperatur nicht über 100^0 steigen.

Zur Verarbeitung der Asche der Meeresalgen in England (Glasgow) wird dieselbe zunächst mit heissem Wasser ausgelaugt, die Lauge auf ein spec. Gew. von 1,18—1,20 eingedampft, und die beim Erkalten auskrystallisirenden Salze, hauptsächlich Natriumchlorid neben Natriumcarbonat, werden entfernt. Man dampft von neuem ein und versetzt nach Entfernung der wiederum ausgeschiedenen Krystallisationen die erhaltene Jodlauge vom spec. Gew. 1,3—1,4 in flachen Schalen mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,7) um die kohlensauren Salze und die

*) Der Name leitet sich ab von der veilchenblauen (ἰώδης) (jodes) Farbe des Joddampfes.

Schwefelverbindungen zu zerlegen. Es entweichen Kohlensäureanhydrid und Schwefelwasserstoff; nach mehrtägiger Ruhe giesst man von den auskrystallisirten schwefelsauren Alkalien ab und bringt nun die Jodlauge nebst Braunstein und Schwefelsäure in Destillationsapparate, die aus gusseisernen Kesseln mit Bleihelmen b bestehen (s. Fig. 15). Letztere sind durch zwei Bleiröhren mit Tubus a mit zwei Reihen birnförmiger, ungekühlter Vorlagen aus gebranntem Thon verbunden. Die in den Helmen noch befindlichen anderen zwei verschliessbaren Oeffnungen dienen zum Einfüllen der Lauge und zum Beobachten der Jodentwicklung.

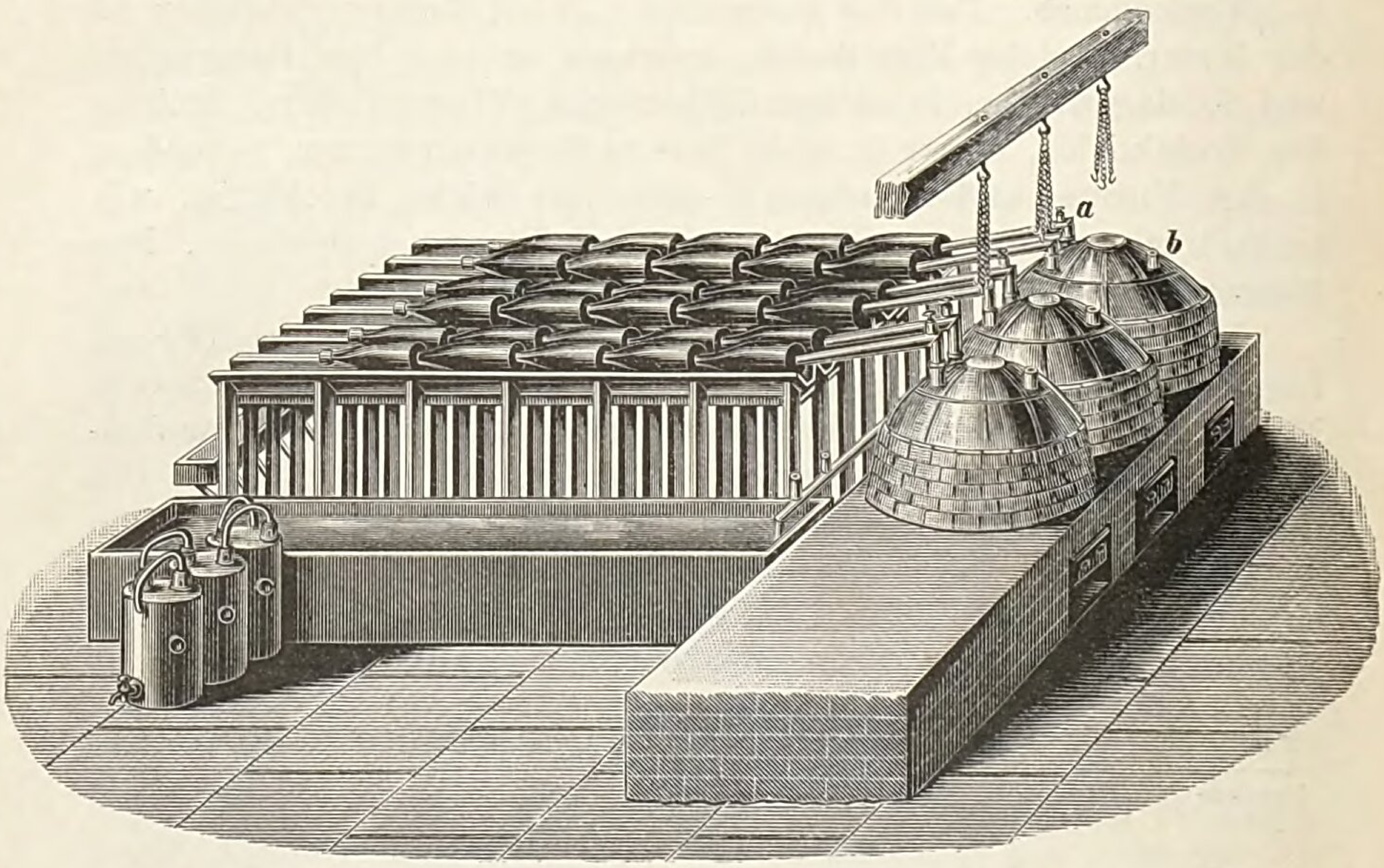


Fig. 15. Vorrichtung zur Jodgewinnung.

Man giebt so lange Braunstein, bez. Schwefelsäure nach, als noch violette Dämpfe sich entwickeln und verarbeitet den Rückstand auf Brom. Das Jod verdichtet sich in den Vorlagen in blättrigen Krystallen.

2. In Frankreich wird das Jod in der Weise gewonnen, dass man in die von fremden Salzen grösstentheils befreite Jodlauge Chlor einleitet:

$$\underbrace{NaJ}_{\text{Natrium-jodid}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{J}_{\text{Jod.}}$$

Hierbei scheidet sich das Jod als nahezu schwarzes Pulver ab. Ein Ueberschuss an Chlor ist zu vermeiden, da dasselbe das bereits abgeschiedene Jod in leichtlösliches Chlorjod überführen würde.

3. Das Jod lässt sich auch aus dem Natriumjodid durch Destillation mit Eisenchlorid frei machen:

$$\underbrace{2\,NaJ}_{\text{Natrium-jodid}} + \underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Eisen-chlorid}} = \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{2\,FeCl_2}_{\text{Eisen-chlorür}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod.}}$$

4. Im Chilisalpeter kommt das Jod bis zu 0,5 Proc. als jodsaures Natrium vor. Mit Hilfe von schwefliger Säure reducirt man dieses Salz, d. h. nimmt demselben Sauerstoff fort, und fällt das Jod sodann mit schwefelsaurem Kupfer (Cuprisulfat) als Kupferjodür (Cüprojodid), s. Kupfer.

Das nach der einen oder anderen Methode erhaltene Jod, das Rohjod, wird durch eine sorgfältig ausgeführte Sublimation aus thönernen Retorten, die in ein Sandbad eingesetzt sind, gereinigt und kommt dann als Jodum resublimatum in den Handel.

Eigenschaften. Das Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigenthümlichem Geruche, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden und Stärkelösung blau färben. In etwa 5000 Th. Wasser, sowie in 10 Th. Weingeist ist das Jod mit brauner Farbe löslich. Die weingeistige Lösung führt den Namen Jodtinktur, Tinctura Jodi, und wird äusserlich medicinisch angewendet. Von Aether und Jodkaliumlösung wird Jod mit brauner, von Chloroform mit violetter Farbe reichlich gelöst. Das spec. Gew. des Jods ist 4,948 bei 17°, der Schmelzpunkt liegt bei 114°, der Siedepunkt über 200°. Im luftleeren Raum lässt es sich, ohne zu schmelzen, verdampfen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich und bedeckt, wenn diese Verflüchtigung in einem geschlossenen Gefässe geschieht, die Wände desselben nach und nach mit kleinen glänzenden Krystallen.

Das Jod steht in chemischer Hinsicht dem Chlor und Brom sehr nahe, doch wirkt es als Oxydationsmittel schwächer als diese. Aus seinen Verbindungen mit den Metallen (Metalljodiden) wird das Jod durch Chlor in Freiheit gesetzt. Fügt man zu einer wässerigen Jodkaliumlösung einige Tropfen Chlorwasser und schüttelt die Flüssigkeit mit Chloroform durch, so nimmt letzteres das ausgeschiedene Jod mit violetter Farbe auf.

Aus einem Gemisch von Brom- und Jodnatrium wird durch Chlor zuerst das Jod frei gemacht; man kann daher selbst kleine Mengen Jodnatrium in Bromnatrium durch sehr vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser und darauffolgendes Ausschütteln mit Chloroform nachweisen.

Die Verbindung des Jods mit Wasserstoff, Jodwasserstoff, HJ, wird in einer der Darstellung des Bromwasserstoffs entsprechenden Weise erhalten. Jodwasserstoff ist ein farbloses, stechend sauer riechendes, an feuchter Luft Nebel bildendes Gas.

Die bei 0° gesättigte wässerige Lösung raucht stark und besitzt das spec. Gew. 1,99. Eine 25 Proc. HJ enthaltende Jodwasserstoffsäure hat das spec. Gew. 1,239 bei 15°. Die wässerige Säure bräunt sich an der Luft und dem Licht in Folge der oxydirenden Einwirkung des Luftsauerstoffs und der Abspaltung von Jod:

$$\underbrace{2\,HJ}_{\text{Jodwasserstoff}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod.}}$$

Das Jod verbindet sich mit dem Chlor und Brom in verschiedenen Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen hat das

Jodtrichlorid, Jodum trichloratum, JCl_3, seiner antiseptischen Eigenschaften wegen medicinische Verwendung gefunden. Das Jodtrichlorid entsteht durch Ueberleiten von getrocknetem Chlor über schwach erwärmtes Jod; das sich verflüchtigende Jodtrichlorid setzt sich an dem kälteren Theil des Apparates krystallinisch an. Es bildet lange, gelbe Nadeln, die beim Aufbewahren die Form rhombischer Tafeln annehmen, an der Luft stark rauchen, zu Husten und Thränen reizen und sehr leicht Feuchtigkeit anziehen.

Mit Wasser werden sie, wie folgt, zersetzt:

$$\underbrace{4\,JCl_3}_{\text{Jodtrichlorid}} + \underbrace{5\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,JCl}_{\text{Jodmonochlorid}} + \underbrace{10\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{J_2O_5}_{\text{Jodsäureanhydrid.}}$$

Bei medicinischer Verwendung der wässerigen Lösung ist das Jodmonochlorid der Hauptträger der antiseptischen Wirkung.

Fluor.

Fluorum*). Fl = 19.

Einwerthig.

Schon seit 1810, als Ampère die Flusssäure untersuchte, wird das Fluor zu den Elementen gezählt, seine Abscheidung als Element ist jedoch erst vor wenigen Jahren durch H. Moissan mit Sicherheit bewirkt.

Vorkommen. Die wichtigsten in der Natur vorkommenden Fluorverbindungen sind der Flussspat (Calciumfluorid, $CaFl_2$) und der in Grönland sich findende Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid, $AlFl_3 + 3\,NaFl$). In geringer Menge sind Fluorverbindungen in vielen Pflanzen, sowie in den Knochen und Zähnen der Thiere nachgewiesen worden.

*) Der Flussspat, Spatum fluoricum, ist geeignet, bei der Ausbringung von Metallen aus den Erzen leichtflüssige, d. h. leicht schmelzbare Schlacken zu bilden. Das neben Calcium im Flussspat enthaltene Element hat daher den Namen Fluor erhalten.

Gewinnung und Eigenschaften. H. Moissan hat die Abscheidung des freien Fluors durch Elektrolyse von Fluorwasserstoffsäure, welche Kaliumfluorid enthält, bewirkt. Das Fluor bildet ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, an unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Es verbindet sich mit Wasserstoff schon im Dunkeln, ohne dass dabei Erwärmung stattfindet. Von Quecksilber wird Fluor unter Bildung von hellgelbem Fluorquecksilber aufgenommen; Gold und Platin werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Sowohl Brom- wie Jodkalium, ja selbst geschmolzenes Chlorkalium werden vom Fluor unter Entbindung von Brom, Jod, Chlor zersetzt. Wasser wird in der Kälte unter Bildung von Fluorwasserstoff und ozonisirtem Sauerstoff zerlegt. Wasserstoffhaltige organische Körper werden heftig angegriffen; ein Stück Kork verkohlt sofort im Fluor und entflammt. Ebenso werden Alkohol, Aether, Petroleum durch Fluor entzündet.

Das Fluor zeigt also ähnliche Eigenschaften wie das Chlor, nur in wesentlich verstärktem Maassstabe.

Von seinen Verbindungen ist diejenige mit Wasserstoff die wichtigste: Fluorwasserstoff, Flusssäure, Acidum fluoricum, HFl. Man gewinnt diese Säure durch Destillation von fein gepulvertem Flussspat mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:

$$\underbrace{CaFl_2}_{\text{Calciumfluorid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2\,HFl}_{\text{Fluorwasserstoff}} + \underbrace{CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat.}}$$

Die Destillation wird in Gefässen aus Platin oder Blei vorgenommen, die man mit einer gut gekühlten, etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Röhrenvorlage (Fig. 16) verbindet.

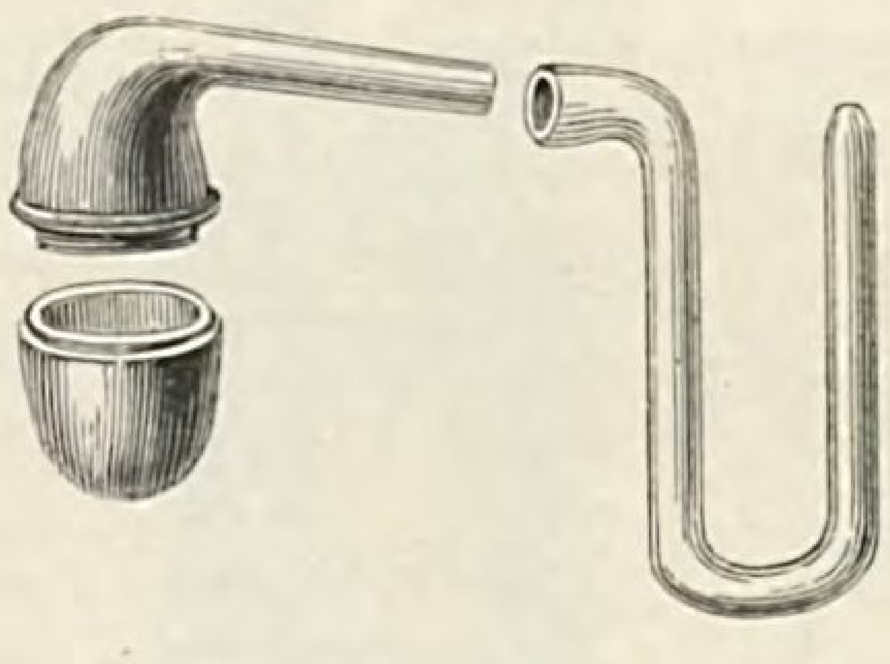


Fig. 16. Vorlage für die Destillation von Fluorwasserstoffsäure.

Der wasserfreie Fluorwasserstoff bildet eine farblose, an der Luft rauchende, stark Wasser anziehende Flüssigkeit. Eine 35,3 procentige wässerige Lösung besitzt das spec. Gew. von 1,15 und destillirt gleichmässig bei 120°. Alle Metalle, ausgenommen Platin, Gold, Blei, werden von der Fluorwasserstoffsäure gelöst, ebenso Kieselsäure und kieselsaure Salze. Da deshalb auch Glas von der Säure mit Leichtigkeit aufgenommen wird, benutzt man zur Aufbewahrung und Versendung meist Gefässe aus Kautschuk. Die Fluorwasserstoffsäure dient vorzugsweise zum Einätzen von Zeichnungen und Schriftzügen in Glas.

Sauerstoff.

Oxygenium*). O = 16.

Zweiwerthig.

Der Sauerstoff wurde 1771 fast gleichzeitig von Priestley und Scheele entdeckt.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist eines der verbreitetsten und in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommenden Elemente. Frei findet er sich als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff besteht. Letzterer ist darin zu 21 Volumprocent enthalten. Gebunden kommt der Sauerstoff vor im Wasser, welches 11,11 Proc. Wasserstoff und 88,89 Proc. Sauerstoff enthält, ferner in den meisten Mineralien, in Thier- und Pflanzenstoffen.

Gewinnung.

1. Durch Elektrolyse des Wassers, worauf bereits bei der Gewinnung von Wasserstoff (S. 25) hingewiesen wurde.

2. Durch Erhitzen von trockenem Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt:

$$\underbrace{HgO}_{\text{Quecksilberoxyd}} = \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

3. Durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium (Kaliumchlorat) entweder für sich oder am besten in Vereinigung mit Braunstein. Die Zersetzung des chlorsauren Kaliums verläuft hierbei in der Weise, dass zunächst unter Sauerstofffortgang überchlorsaures Kalium gebildet wird, welches dann weiterhin unter Abgabe seines sämmtlichen Sauerstoffgehaltes in Chlorkalium übergeht:

a) $$\underbrace{2\,KClO_3}_{\text{Chlorsaures Kalium}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium}} + \underbrace{KClO_4}_{\text{überchlorsaures Kalium}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

b) $$\underbrace{KClO_4}_{\text{Ueberchlorsaures Kalium}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorkalium}} + \underbrace{4\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Diese Gewinnungsmethode findet meist in den Laboratorien Anwendung.

*) Der Name leitet sich ab von ὀξύς (oxys), sauer, und γεννάω (gennao), ich erzeuge, d. h. Säurebildner, weil, wie Lavoisier 1781 zuerst erkannte, die Produkte der Verbrennung in Sauerstoff meist saurer Natur sind.

Man mischt vorsichtig gleiche Gewichtstheile kleinkrystallisirten chlorsauren Kaliums und grob gepulverten Braunsteins (am besten in einem Por-

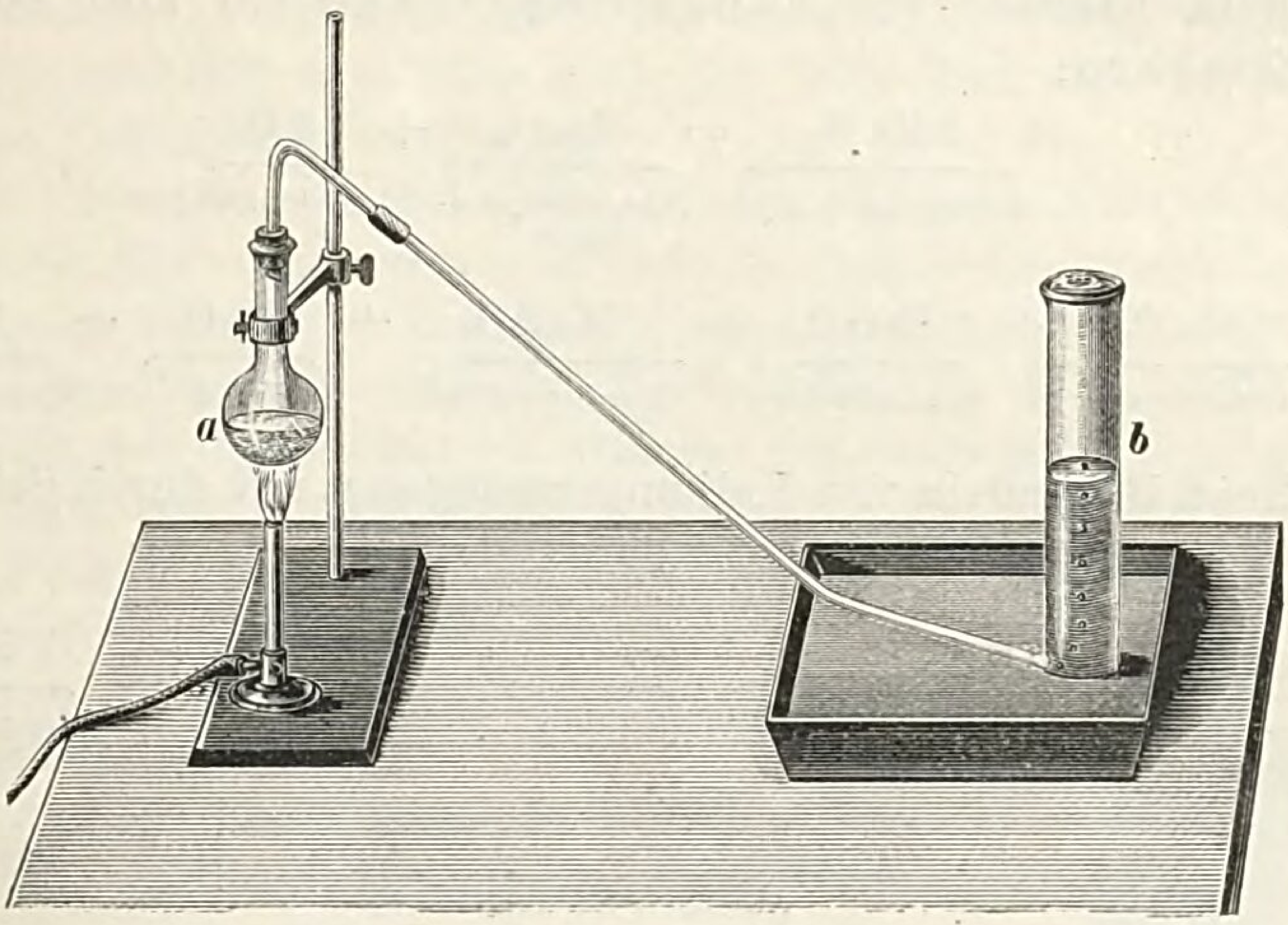


Fig. 17. Gewinnung von Sauerstoff aus chlorsaurem Kalium.

cellanschälchen mittels eines Hornlöffels) und giebt das Gemisch in den aus schwer schmelzbarem Glase bestehenden Rundkolben a (Fig. 17). Man erhitzt den Kolben, indem man die Flamme unter demselben hin- und herbewegt, um eine allseitige und gleichmässige Erwärmung des Kolbeninhaltes einzuleiten. Ist die Luft aus dem Kolben und der verbindenden Glasröhre ausgetrieben, so fängt man den durch stärkeres Erhitzen des Kolbeninhaltes gewonnenen Sauerstoff in einem cylindrischen, mit Wasser gefüllten und in eine Wasserwanne gesetzten Gefäss (b), in welches die Gasblasen, das Wasser verdrängend, eintreten, auf oder leitet das Gas in einen Gasometer.

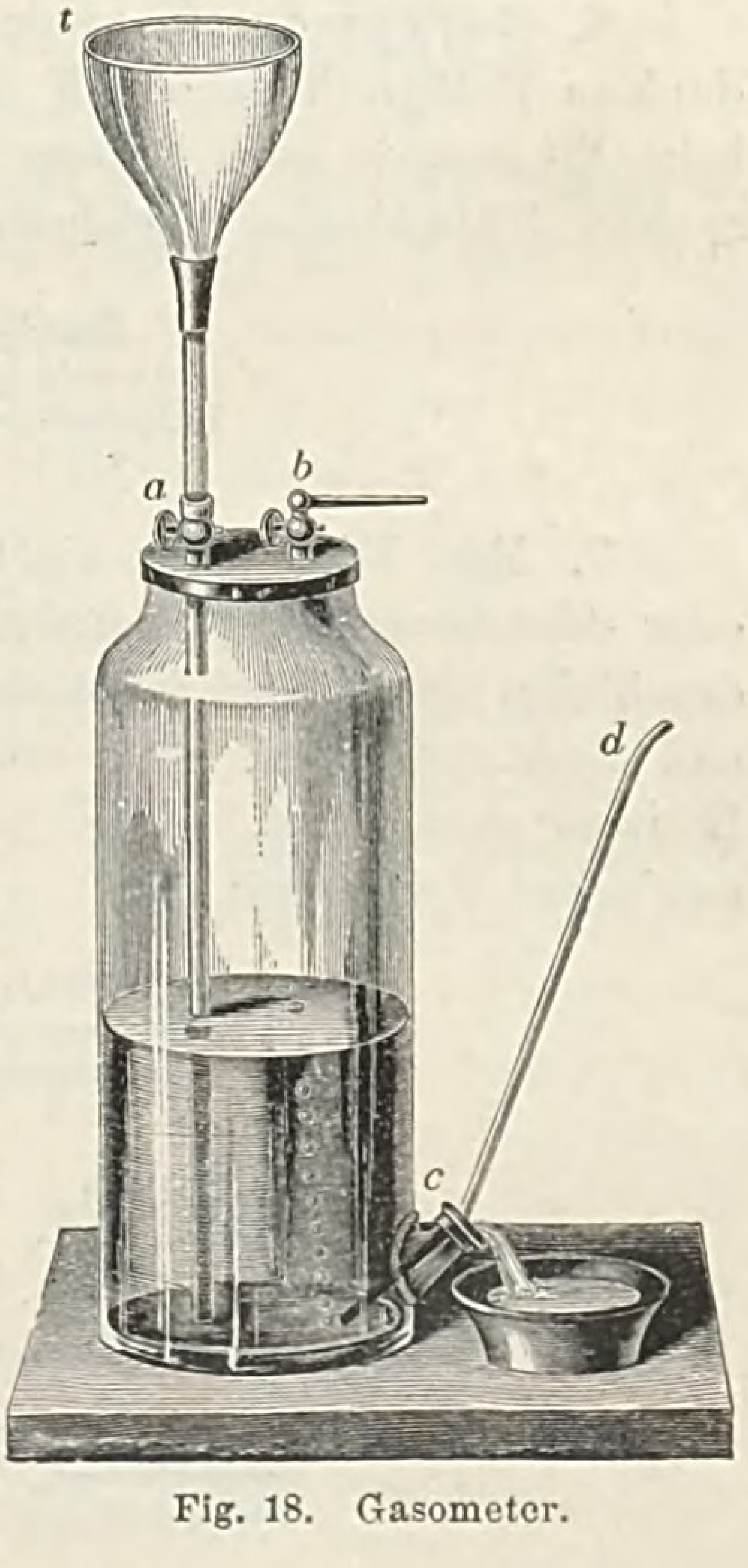


Fig. 18. Gasometer.

Letzterer ist zumeist aus Blech gearbeitet oder besteht (wie in nebenstehender Fig. 18) aus einem gläsernen Hohlgefäss. Man füllt dasselbe, nachdem die Hähne a und b geöffnet sind, durch die trichterartige Erweiterung ganz mit Wasser. Die Hähne werden sodann wieder geschlossen, worauf man den unteren Tubus c öffnet und durch diesen das Gas einleitet. In gleichem Maasse, wie das Gas in das Gefäss eintritt, wird ein gleicher Raumtheil Wasser verdrängt, welches aus der Oeffnung c abfliesst. Lässt man, nachdem der Tubus geschlossen, vom oberen Behälter

durch den Hahn a Wasser einfliessen, so drückt letzteres durch den geöffneten Hahn b das Gas wieder aus.

4. Beim Erhitzen von Mangansuperoxyd für sich oder mit Schwefelsäure:

$$\text{a)}\quad \underbrace{3\,MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} = \underbrace{Mn_3O_4}_{\text{Manganoxyduloxyd}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{MnSO_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

5. Beim Behandeln von Kaliumpermanganat mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasserstoffsuperoxyd:

$$\underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kaliumpermanganat}} + \underbrace{5\,H_2O_2}_{\text{Wasserstoffsuperoxyd}} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{2\,MnSO_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{8\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{10\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Für die Sauerstoffgewinnung im Grossen sind mehrere vortheilhafte Methoden aufgefunden worden, von welchen folgende zwei genannt sein mögen:

6. Baryumoxyd nimmt beim Erhitzen in einem Luftstrom bis zur dunklen Rothgluth Sauerstoff auf und geht in Baryumsuperoxyd über, welches beim Erhitzen in noch höherer Temperatur wieder in Sauerstoff und Baryumoxyd zerfällt (Brins'sches Verfahren):

$$\underbrace{BaO_2}_{\text{Baryumsuperoxyd}} = \underbrace{BaO}_{\text{Baryumoxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

7. Man leitet über ein Gemenge von bleisaurem Kalk und Natriummono- oder -bicarbonat stark überhitzten Wasserdampf; hierbei findet eine Zerlegung des bleisauren Kalks zu Bleisuperoxyd und des letzteren weiterhin zu Bleioxyd und Sauerstoff statt. Das von Sauerstoff befreite Gemisch kann hierauf durch Erhitzen an der Luft wieder in bleisauren Kalk umgewandelt werden (Kassner'sches Verfahren):

$$\text{a)}\quad \underbrace{Ca_2PbO_4}_{\text{Bleisaurer Kalk}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{PbO_2}_{\text{Bleisuperoxyd}} + \underbrace{2\,CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{4\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd.}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{PbO_2}_{\text{Bleisuperoxyd}} = \underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 1,1056 (Luft = 1). Von Wasser wird das Gas nur wenig gelöst (1 L. Wasser bei + 20° = 0,04 g). Durch hohen Druck (475 Atmosphären) und hohe Kälte (— 130°) lässt sich der Sauerstoff zu einer Flüssigkeit verdichten.

Die Verbindungsfähigkeit des Sauerstoffs gegenüber anderen Elementen ist eine verschiedene; mit den Leichtmetallen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, in den meisten Fällen sind jedoch höhere Hitzegrade erforderlich. Nicht selten ist die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Elementen von Feuerserscheinung begleitet. Alle in der Luft vor sich gehenden Verbrennungen beruhen auf einer Vereinigung der betreffenden Körper mit Sauerstoff. In reinem Sauerstoffgas finden die Verbrennungen mit noch weit grösserer Lebhaftigkeit statt als in der Luft.



Fig. 19. Verbrennen einer Uhrfeder im Sauerstoff.

Ein glimmender Holzspahn entflammt im Sauerstoff (was zur Erkennung des letzteren benutzt wird), Kohle, Schwefel, Phosphor verbrennen darin mit glänzendem Licht. Eine Uhrfeder, deren unteres Ende ein zum Glimmen gebrachtes Stückchen Zunder trägt, verbrennt unter Funkensprühen (Fig. 19).

Bei der Verbrennung der Körper findet eine Gewichtszunahme derselben statt, und zwar ist das Verbrennungserzeugniss gleich dem Gewicht der verbrennenden Körper und des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs. Lavoisier deutete zuerst 1782 diesen Vorgang richtig und stürzte die bis dahin Geltung habende Stahl'sche Phlogistontheorie, nach welcher ein jeder Körper einen unverbrennlichen Bestandtheil und ein sog. Phlogiston enthielt. Beim Verbrennen des Körpers sollte der unverbrennliche Antheil zurückbleiben, während das Phlogiston sich verflüchtige.

Einige Körper nehmen, wenn sie sich in sehr feiner Vertheilung befinden (fein vertheiltes Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirte Eisen), Sauerstoff aus der Luft auf und verbrennen dann ohne jede Wärmezufuhr unter Erglühen. Man nennt sie Pyrophore.

Pflanzen- und Thierstoffe erleiden in Berührung mit der Luft eine langsame Zersetzung, sie verwesen, indem sich der Sauerstoff der Luft nach und nach mit den Bestandtheilen jener Körper vereinigt.

Auch für das Leben der Menschen und Thiere ist der Sauer-

stoff von grösster Bedeutung, da die Athmung durch die Zufuhr von Sauerstoff unterhalten wird.

Die Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Körpern, seien diese nun Elemente oder zusammengesetzte Verbindungen, bezeichnet man mit dem Namen Oxydation*). Nimmt man von einem Körper durch irgend welche Mittel Sauerstoff hinweg, so heisst dieser Vorgang Reduktion**). Die Sauerstoffverbindungen der Metalle werden, je nachdem sie höher oder niedriger oxydirt sind, d. h. mehr oder weniger Sauerstoff enthalten, Oxyde bez. Oxydule genannt.

Die meisten Oxyde der Metalloide, auch einige Metalloxyde, gehen mit Wasser Verbindungen ein, welche sauer schmecken, blaue Pflanzenfarbstoffe (Lackmus) röthen und ihren Wasserstoff ganz oder theilweise gegen Metalle auswechseln können. Man nennt diese Verbindungen Sauerstoffsäuren, im Gegensatz zu den Haloidsäuren oder Wasserstoffsäuren (Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorwasserstoffsäure). Die säurebildenden wasserfreien Oxyde heissen Säureanhydride:

$$\underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure-anhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Die Metalle bilden mit dem Sauerstoff solche Oxyde, welche für sich oder in ihren Verbindungen mit Wasser, den Hydroxyden, mit Säuren derartig in Wechselwirkung treten können, dass ihr Metallatom den oder die ersetzbaren Wasserstoffatome der Säuren einnimmt.

Man bezeichnet die Metalloxyde und -hydroxyde, welche die erwähnte Eigenschaft zeigen, als basische Oxyde oder basische Hydroxyde oder kurzweg als Basen. Dieselben besitzen, soweit sie in Wasser löslich sind, einen laugenhaften Geschmack und stellen die blaue Farbe der durch Säuren gerötheten Pflanzenfarbstoffe wieder her. Durch Verbindung von Säuren mit Basen entstehen die Salze, welche, wenn eine vollständige Auswechslung (Sättigung) der ersetzbaren Wasserstoffatome in den Säuren durch die Metallatome der Basen stattgefunden hat, neutral genannt werden. In den meisten Fällen verändern die neutralen Salze den Lackmusfarbstoff nicht. Diejenigen neutralen Salze, in welchen eine starke Säure mit einer schwachen Base verbunden ist, z. B. Zinksulfat,

*) S. Einleitung S. 22.
**) S. Einleitung S. 23.

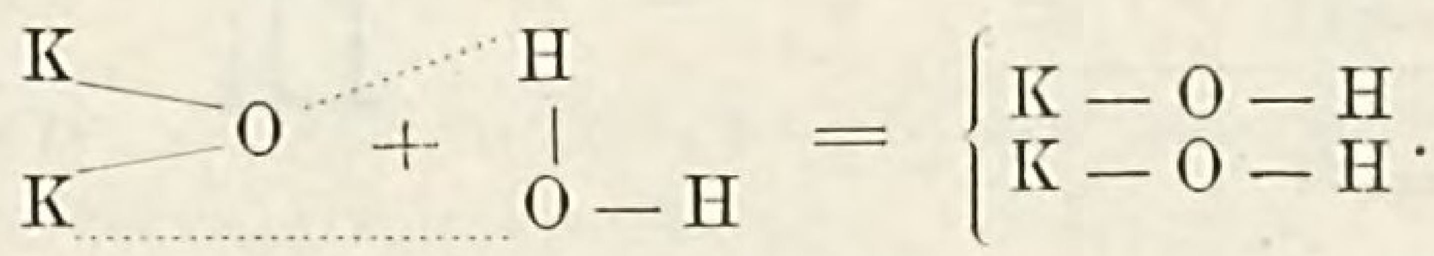
Cuprisulfat, reagiren sauer, d. h. röthen den Lackmusfarbstoff. Findet bei der Auswechslung ein unvollkommener Ersatz von Wasserstoffatomen in den Säuren durch Metallatome statt, so entstehen saure Salze, während ein Ueberschuss an basischen Oxyden oder Hydroxyden basische Salze erzeugt. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Begriffe:

1. bas. Metalloxyd + Wasser = basisches Metallhydroxyd:

$$K_2O + H_2O = 2\,KOH$$

Kaliumoxyd + Wasser = Kaliumhydroxyd

in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

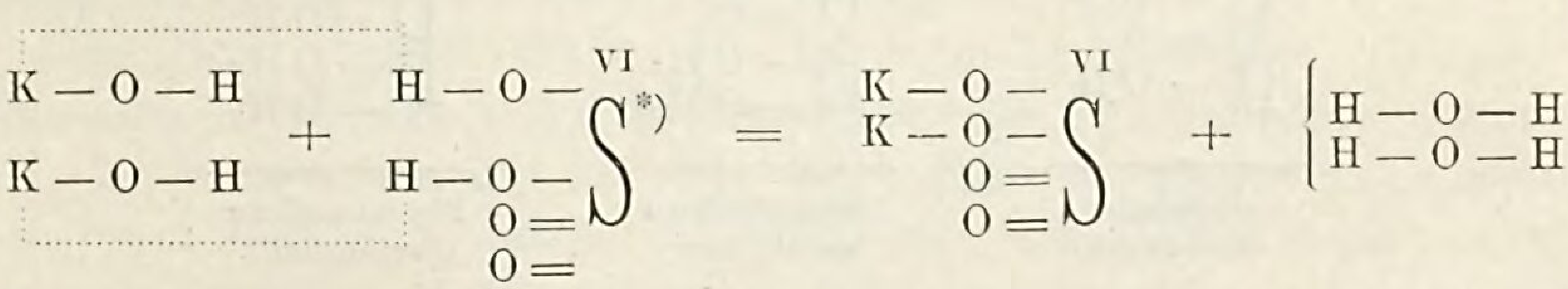


2. Basisches Metallhydroxyd + äquivalente Menge Sauerstoffsäure = Neutrales Salz

$$2\,KOH + H_2SO_4 = K_2SO_4 + H_2O$$

Kaliumhydroxyd + Schwefelsäure = schwefelsaures Kalium (Kaliumsulfat) + Wasser

in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

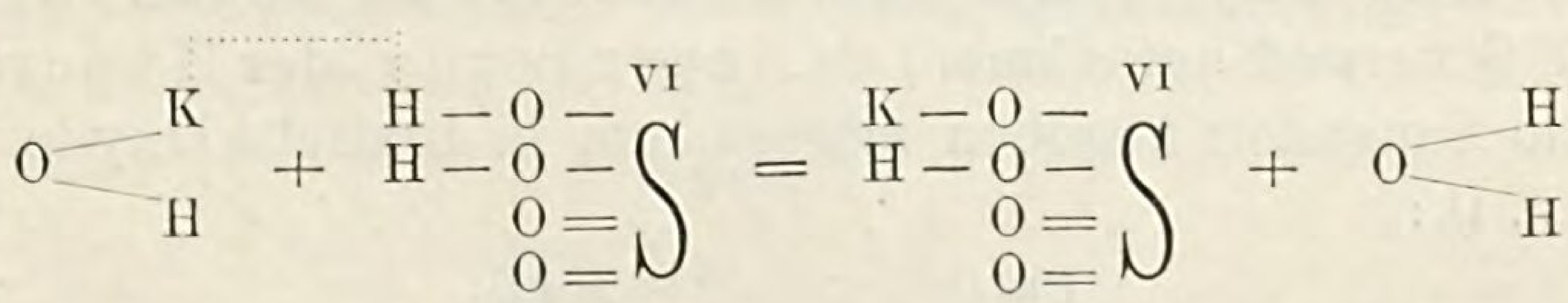


3. Basisches Metallhydroxyd + Ueberschuss an Sauerstoffsäure = Saures Salz

$$KOH + H_2SO_4 = KHSO_4 + H_2O$$

Kaliumhydroxyd + Schwefelsäure = saures schwefelsaures Kalium (Kaliumbisulfat) + Wasser

in Konstitutionsformeln ausgedrückt:

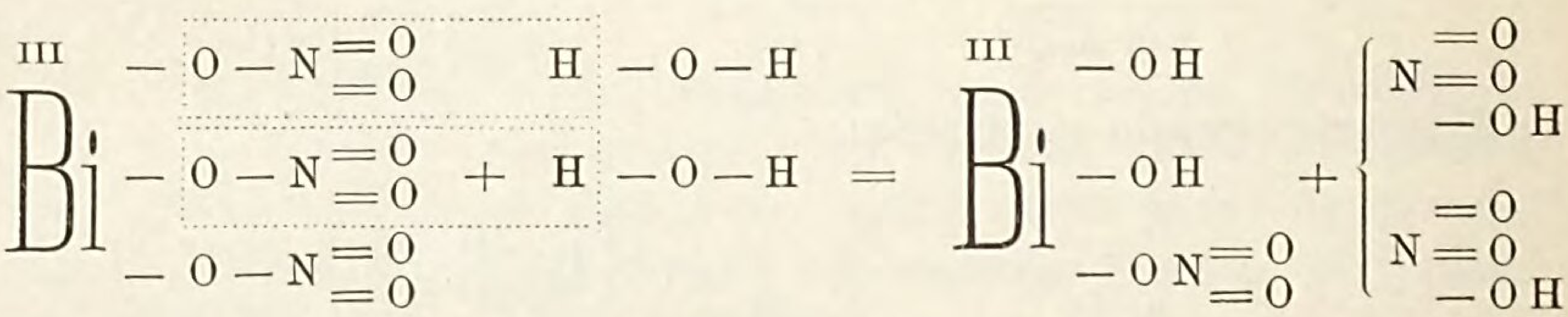


*) Der Schwefel S ist in dem Molekül der Schwefelsäure mit 2 Sauerstoffatomen (4 Werthe) und 2 OH-Gruppen (2 Werthe) verbunden, ist also sechswerthig, was durch die über dem S befindliche VI ausgedrückt ist.

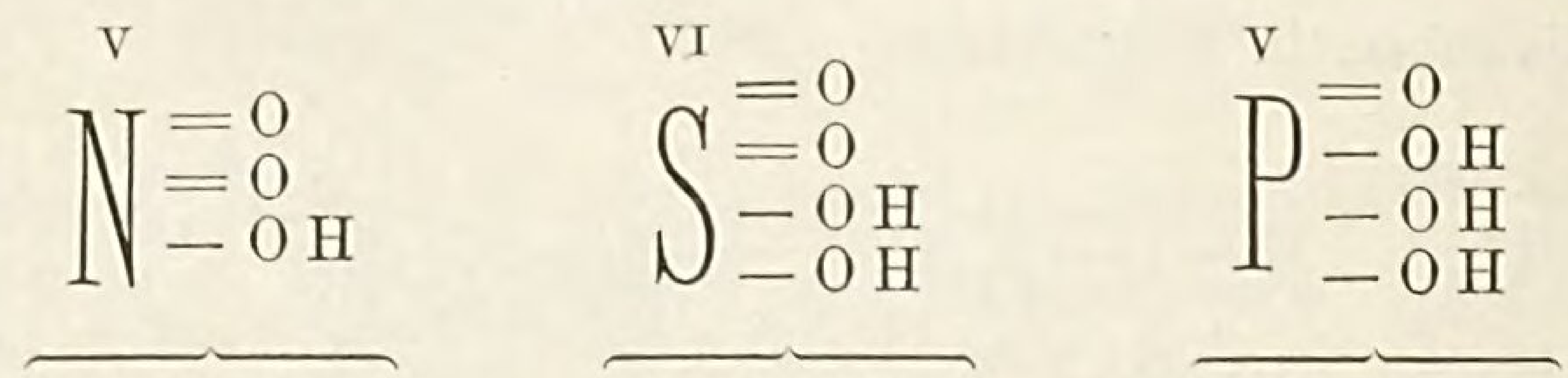
4. **Basische Salze** bilden sich entweder bei der Einwirkung von basischen Oxyden oder Hydroxyden auf Neutralsalze oder bei der Behandlung gewisser unbeständiger Neutralsalze mit viel Wasser, wobei ein Austausch von Säuregruppen gegen Hydroxylgruppen stattfindet:

$$\underbrace{\overbrace{Bi(NO_3)_3}^{\text{Neutrales Salz}}}_{\text{Wismuthnitrat}} + \overbrace{H_2O}^{\text{Wasser}} = \underbrace{\overbrace{Bi(OH)_2(NO_3)}^{\text{basisches Salz}}}_{\text{basisch. Wismuthnitrat}} + \underbrace{\overbrace{2\,HNO_3}^{\text{Säure}}}_{\text{Salpetersäure}}$$

in Konstitutionsformeln ausgedrückt:



Die in den vorstehenden Beispielen, sowohl in Säuren, wie in Basen vorkommende einwerthige Gruppe — OH heisst **Hydroxylgruppe**. Nach der Anzahl der in dem Molekül einer Sauerstoffsäure vorkommenden Hydroxylgruppen richtet sich die **Basicität** derselben:



Salpetersäure (einbasisch) — Schwefelsäure (zweibasisch) — Phosphorsäure (dreibasisch).

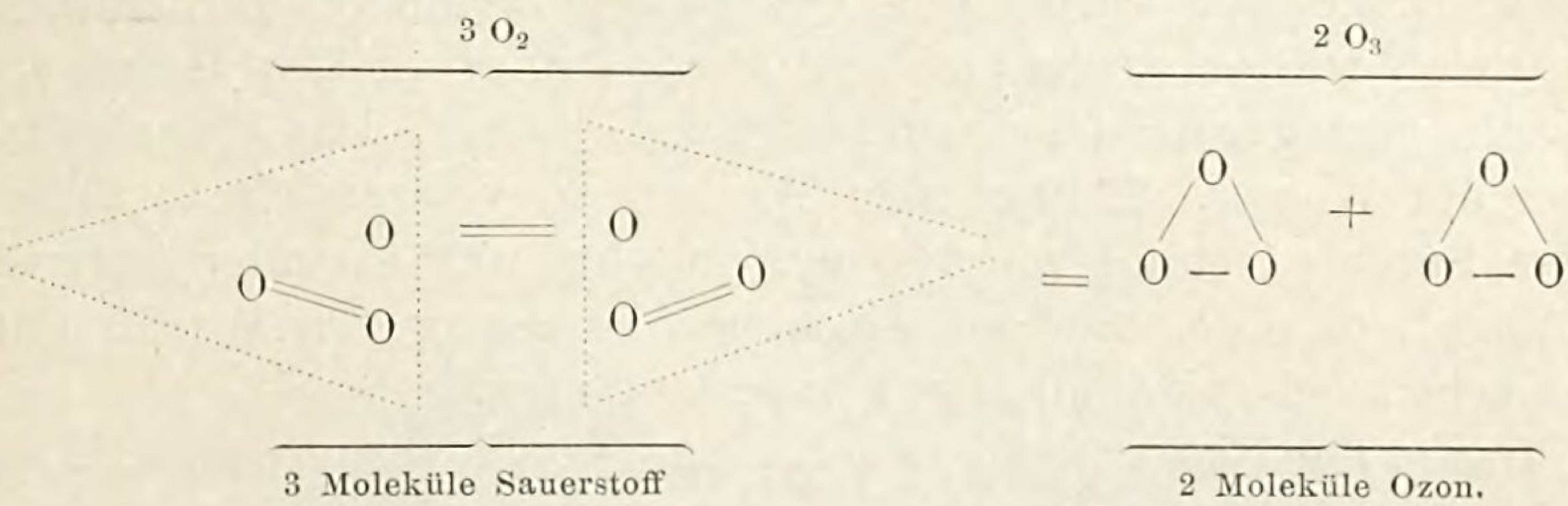
In der erstgenannten Säure ist nur **ein** durch Metallatome ersetzbarer Hydroxylwasserstoff vorhanden, in dem zweiten Beispiel sind zwei, in dem dritten drei Hydroxylgruppen. Die Phosphorsäure vermag daher drei Klassen von Salzen zu bilden.

Ausser den sauren und basischen Oxyden giebt es nun noch solche, die weder das eine noch das andere sind. Man nennt sie **indifferente Oxyde** und unterscheidet sie als **Suboxyde**, wenn sie noch Sauerstoff aufnehmen, als **Superoxyde** oder **Hyperoxyde**, wenn sie Sauerstoff abgeben müssen, um in basische Oxyde überzugehen, z. B.:

$$\underbrace{Pb_2O}_{\text{Bleisuboxyd}} \qquad \underbrace{MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd.}}$$

Ozon.

Ozon*) oder aktiver Sauerstoff wird als ein Verdichtungszustand des gewöhnlichen Sauerstoffs betrachtet, und zwar verdichten sich 3 Raumtheile Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Ozon:



Das Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt. Es bildet sich bei verschiedenen Oxydationsvorgängen, besonders bei allen langsamen Oxydationen, z. B. beim Stehen von feuchtem Phosphor an der Luft. Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung elektrischer Entladungen auf freien Sauerstoff oder auf Luft (nach einem Gewitter ist die atmosphärische Luft ozonreich). Völlig reines Ozon ist bisher noch nicht dargestellt worden. Einen Gehalt bis zu 6 Proc. erreicht man, wenn man die Funken eines elektrischen Induktionsapparates anhaltend durch Sauerstoff oder Luft schlagen lässt.

Das Ozon besitzt einen durchdringenden Geruch. Es entfaltet eine kräftigere Oxydationswirkung als gewöhnlicher Sauerstoff. Beim Erhitzen auf 230 bis 300^0 geht es wieder in diesen über. Aus Jodkalium macht das Ozon Jod frei, färbt daher Jodkaliumstärkepapier blau; auf viele Pflanzenfarbstoffe wirkt es entfärbend. Von Wasser wird es nicht unbeträchtlich gelöst; wird ein Tropfen dieser Lösung auf einem blanken Silberblech verdunstet, so hinterbleibt ein dunkler Fleck einer Silbersauerstoffverbindung. Die wässerige Lösung des Ozons wird bald zersetzt, und alle Versuche, ein haltbares Ozonwasser herzustellen, sind bisher fehl geschlagen. Das Gleiche gilt von der Lösung des Ozons in fettem Oel, welche zu medicinischer Verwendung empfohlen wurde.

Wasser.

$$H_2O \text{ oder } O<^H_H.$$

Das Wasser oder Wasserstoffoxyd ist ein ausserordentlich verbreiteter Körper auf unserem Planeten; es bildet in flüssigem

*) Abgeleitet von ὄζειν (ozein) riechen.

Zustande das Meer, die Seeen, Flüsse und Bäche, kommt fest als Schnee und Eis vor und gasförmig in der Atmosphäre.

In völlig reinem Zustande und bei mittlerer Temperatur ist das Wasser eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche bei $+4^0$ die grösste Dichtigkeit besitzt und bei weiterer Temperaturerniedrigung bis 0^0 sich wieder ausdehnt. Bei 0^0 erstarrt es zu Eis, dessen spec. Gewicht geringer als das des Wassers von $+4^0$ ist. Das Eis schwimmt daher auf Wasser. Erhitzt man Wasser, so verwandelt es sich bei einem Barometerstand von 760 mm und bei 100^0 C. unter Aufwallen in Dampf, es siedet. Eine langsame Vergasung von Wasser findet aber schon bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Das in der Natur vorkommende, mannigfach verunreinigte Wasser wird nach seiner Abstammung, wie folgt, unterschieden: 1. Schnee- und Regenwasser enthalten Ammoniak, salpetrige Säure, Kohlensäure, organische Stoffe. 2. Quell- und Brunnenwasser enthalten die löslichen Bestandtheile der geologischen Schichten, mit denen sie in Berührung kommen, u. a. fast immer Calciumsulfat, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat, welche beiden letzteren durch freie Kohlensäure in Lösung gehalten werden. Beim Kochen entweicht die freie Kohlensäure, und die erwähnten kohlensauren Salze scheiden sich als Kesselstein oder Pfannenstein an den Wandungen der Kochgefässe ab. 3. Flusswasser. Im Gegensatz zu Quell- und Brunnenwasser, die zufolge ihres grösseren Gehaltes an Salzen (an fixen Bestandtheilen) harte Wässer sind, enthält das Flusswasser nur geringe Mengen Salze und wird deshalb weiches Wasser genannt. Weiches Wasser schäumt mit Seife zusammengebracht, hartes nicht, denn die Kalksalze bewirken bei Hinzufügung von Seife die Abscheidung einer unlöslichen Kalkseife. 4. Meerwasser ist in Folge seines verhältnissmässig grossen Kochsalzgehaltes (gegen 2 Proc.) von salzigem Geschmack. 5. Mineralwässer. Als solche finden eine Anzahl aus Quellen hervorsprudelnder, natürlicher Wässer, welche sich durch einen Gehalt an verschiedenen Salzen und gelösten Gasen auszeichnen, medicinische Verwendung. Kohlensäurereiche Wässer werden Säuerlinge oder Sauerwasser genannt, bei einem Gehalt ausserdem an kohlensaurem Eisenoxydul Eisensäuerlinge. Die Sauerwässer heissen alkalische Säuerlinge, wenn sie Natriumcarbonat enthalten (wie das Selterserwasser), salinische Säuerlinge, wenn sie Natriumsulfat und Natriumchlorid führen (Karlsbader, Kissinger, Marienbader Wasser). Der bittersalzartige Geschmack der Bitterwässer (Hunyadi-Janos-, Friedrichshaller Wasser) wird durch einen Gehalt an Magnesiumsulfat bedingt. Schwefelwässer (Aachener, Warmbrunner) halten

Schwefelwasserstoff gelöst und besitzen den unangenehmen Geruch dieses Gases. Jodsalze sind in dem Tölzer Jodsoda-Wasser enthalten.

Als Trinkwasser sollte nur bestes Quellwasser Verwendung finden, welches in Folge seines Kohlensäuregehaltes einen erfrischenden Geschmack besitzt und von niederen Organismen, Ammoniak, salpetriger Säure, Salpetersäure und Chloriden möglichst frei

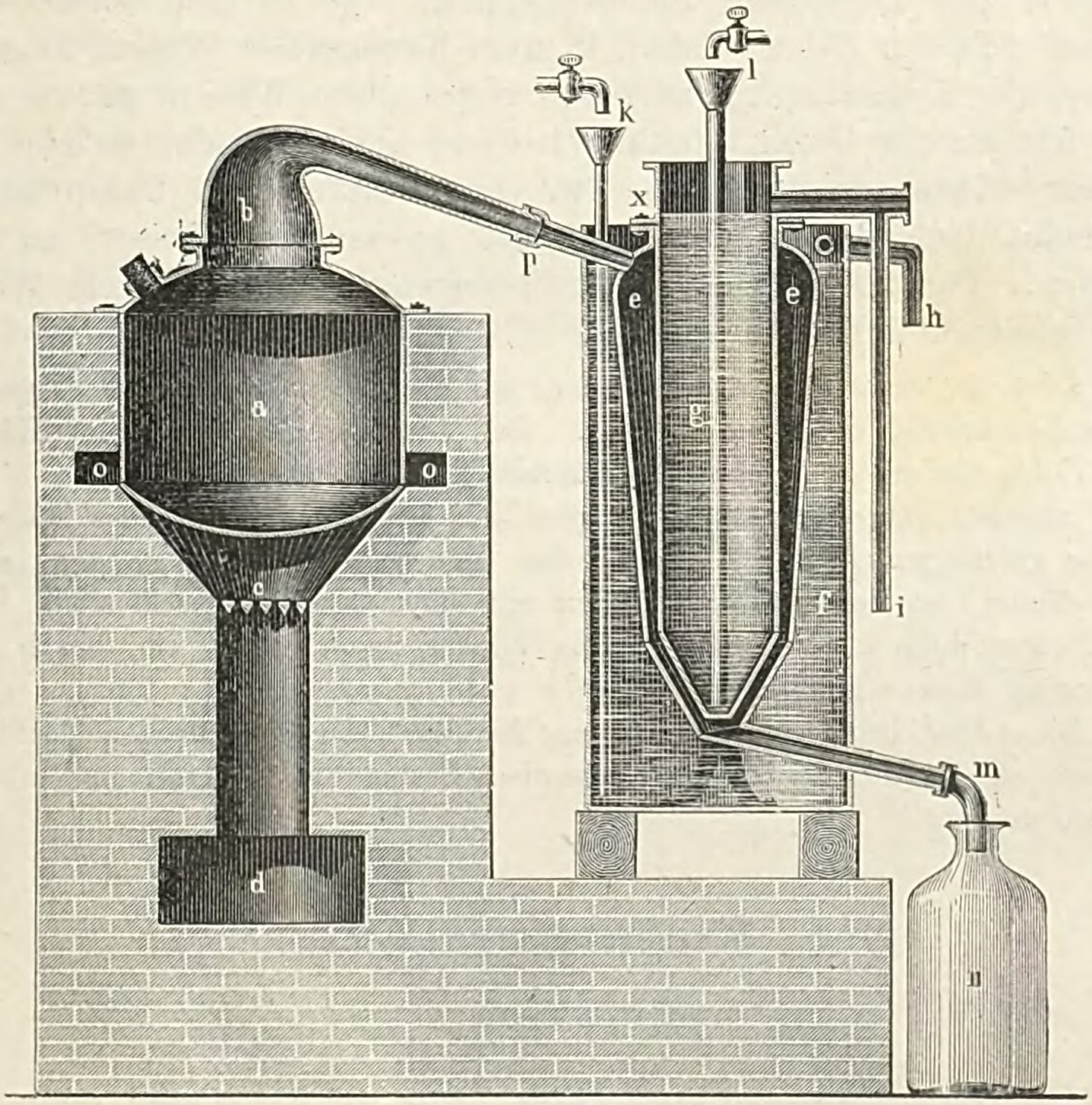


Fig. 20. Apparat zur Destillation von Wasser.

ist. Das besonders in Pumpbrunnen häufiger beobachtete Vorkommen letztgenannter Stoffe übt einen schädigenden Einfluss auf die Gesundheit aus und ist oft ein Beweis dafür, dass eine Verunreinigung des Brunnenwassers durch Zuflüsse aus Senkgruben stattgefunden hat, in welchen stickstoffhaltige organische Substanzen (Harn, Fäces) der Fäulniss unterliegen. Nicht alle im Quellwasser vorkommenden Organismen sind schädlich; so gelten als ungefährlich Diatomeen und die grünen Süsswasser-Algen. Als Krankheitsüberträger betrachtet man eine Anzahl Bakterien.

Für den pharmaceutischen Gebrauch und zu chemischen Zwecken wird ein reines, durch Destillation gewonnenes Wasser, destillirtes Wasser, Aqua destillata, hergestellt. Man gewinnt dasselbe, indem man in geeigneten Gefässen gutes Quellwasser zum Kochen bringt und die entweichenden Dämpfe durch Kühlvorrichtungen wieder verdichtet. Die in dem Wasser gelösten Gase werden mit den ersten Wasserdämpfen fortgeführt, weshalb man die ersten Antheile des Destillates nicht sammelt. Die in dem verwendeten Wasser gelösten Salze bleiben in dem Kochgefäss (Kessel, Destillirblase) als Kesselstein zurück. Gypshaltige Wässer geben einen sehr fest an der Gefässwandung haftenden Kesselstein, welcher nur schwer wieder zu entfernen ist. Zur Füllung von Dampfkesseln empfiehlt sich daher, ein möglichst gypsarmes Wasser zu verwenden. Fig. 20 zeigt einen zur Bereitung von destillirtem Wasser sehr geeigneten Destillirapparat.

a ist die Destillirblase aus Kupfer, b p der Helm, c der Feuerungsraum, d das Aschenloch, o o Feuerungszüge. Bei p ist der Helm mit dem Kühlrohr oder Kühlgefäss e e verbunden, dessen Ausfluss m in das Auffangegefäss n (Vorlage) mündet. Das Kühlgefäss ist von Zinn und steht in dem aus Holz oder Kupfer gefertigten Fasse f. Durch den zinnernen Cylinder g, den inneren Kühlcylinder, ist der Kühlraum bei x mit einem Flansch geschlossen. Durch die Trichterröhren k und l fliesst kaltes Wasser zum Kühlen ein, aus h und i das warme Wasser ab.

Diese Destillirblase kann auch zur Bereitung der über Drogen destillirten Wässer, welche die flüchtigen, riechenden Bestandtheile derselben enthalten, benutzt werden.

Wasserstoffsuperoxyd.

$$H_2O_2 \text{ oder } \begin{array}{l} O-H \\ | \\ O-H. \end{array}$$

Das Wasserstoffsuperoxyd bildet sich in der Natur beim freiwilligen Verdunsten ätherischer Oele an feuchter Luft, es findet sich daher in Nadelwäldern; der den Korkstopfen einer Terpentinölflasche bleichende Körper ist Wasserstoffsuperoxyd. Man gewinnt das Wasserstoffsuperoxyd, indem man Baryumsuperoxyd mit einer zur völligen Bindung ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure anrührt:

$$\underbrace{BaO_2}_{\text{Baryumsuperoxyd}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{H_2O_2}_{\text{Wasserstoffsuperoxyd.}}$$

Man giesst die klare Flüssigkeit vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure etwa

gelöstes Baryum aus, filtrirt und engt, wenn erforderlich, im luftverdünnten Raum ein.

Das Wasserstoffsuperoxyd bildet eine wasserklare, geruchlose, schwach herbe-bitter schmeckende Flüssigkeit, die zumeist als 10procentig bezeichnet in den Handel gelangt. Hierunter wird ein 10 Volumprocente = 3 Gewichtsprocente H_2O_2 enthaltendes Wasserstoffsuperoxyd verstanden. Es ist ein ziemlich kräftiges Oxydationsmittel. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht es Jod frei und wird besonders durch folgendes Verhalten erkannt: Säuert man Wasserstoffsuperoxyd mit etwas verdünnter Schwefelsäure an und fügt Kaliumchromatlösung hinzu, so nimmt beim Ausschütteln der blaugewordenen Flüssigkeit mit Aether auch letzterer eine **dunkelblaue Färbung** an.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird zu **Bleichzwecken**, mit Wasser verdünnt auch als Blutstillungsmittel und gegen Infektionskrankheiten benutzt.

Sauerstoffverbindungen der Halogene.

Mit dem **Chlor** bildet der Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:	
Cl_2O oder $O<^{Cl}_{Cl}$	Chlormonoxyd. (Unterchlorigsäureanhydrid.)	$HClO$ oder $O<^{Cl}_{H}$	Unterchlorige Säure.
Cl_2O_3 oder O—Cl \| O \| O—Cl	Chlortrioxyd. (Chlorigsäureanhydrid.)	$HClO_2$ oder O—Cl \| O—H	Chlorige Säure.
———		$HClO_3$ oder O—Cl \| O \| O—H	Chlorsäure.
———		$HClO_4$ oder O—Cl \| O \| O \| O—H	Ueberchlorsäure.

Das **Unterchlorigsäureanhydrid**, Cl_2O, bildet sich beim Ueberleiten von trockenem Chlorgas über gelbes Quecksilberoxyd in der Kälte:

$$\underbrace{2\,HgO}_{\text{Quecksilberoxyd}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{Hg_2Cl_2}_{\text{Quecksilberchlorür}} + \underbrace{2\,Cl_2O}_{\text{Unterchlorigsäureanhydrid.}}$$

Es ist eine dunkelrothe, chlorähnlich riechende Flüssigkeit, welche leicht in ihre Bestandtheile zerfällt. Das Hydrat ist die Unterchlorige Säure ($Cl_2O + H_2O = 2\,HClO$), die beim Einleiten von Chlorgas in Wasser, in welches gelbes Quecksilberoxyd eingerührt ist, entsteht.

Die Salze dieser einbasischen Säure heissen Hypochlorite, von denen das Calciumhypochlorit pharmaceutisch wichtig ist. Es bildet den wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalks (siehe dort!).

Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3, ist ein gelbgrünes Gas, welches sich in Wasser zu Chloriger Säure, $HClO_2$, löst. Die Salze der letzteren heissen Chlorite.

Chlorsäure, $HClO_3$, erhält man durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Baryumchlorat mit Schwefelsäure:

$$\underbrace{Ba(ClO_3)_2}_{\text{Baryumchlorat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{2\,HClO_3}_{\text{Chlorsäure.}}$$

Ihre Salze heissen Chlorate, von welchen das Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) ein wichtiges Arzneimittel ist.

Bei gelindem Erhitzen der Chlorsäure oder ihrer Salze, am besten aber durch Destillation des Kaliumperchlorats mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

Ueberchlorsäure, $HClO_4$, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche in Berührung mit brennbaren Körpern sehr heftig explodirt.

Von den **Jodverbindungen** mit Sauerstoff ist die **Jodsäure**

$$HJO_3 \text{ oder } \begin{array}{l} O - J \\ | \\ O \\ | \\ O - H \end{array},$$

Acidum jodicum, die bekannteste und wichtigste. Man gewinnt die Jodsäure entweder durch Oxydation von Jod mit erwärmter starker Salpetersäure oder durch Zersetzen einer Lösung von Baryumjodat mit Schwefelsäure

$$\underbrace{Ba(JO_3)_2}_{\text{Baryumjodat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{2\,HJO_3}_{\text{Jodsäure.}}$$

Man dunstet die vom Baryumsulfat abfiltrirte Lösung zur Krystallisation ein und erhält die Jodsäure in farblosen, rhombischen Tafeln. Auch beim Eintragen von Jod in Kalilauge entsteht neben

Kaliumjodid Kaliumjodat (jodsaures Kalium). In entsprechender Weise wirken Chlor und Brom auf Kalilauge ein (s. Kaliumverbindungen).

Schwefel.

Sulfur*). $S = 32$.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich im freien Zustande in der Nähe erloschener und noch thätiger Vulkane (auf Sicilien, in der Romagna, Griechenland), in oft beträchtlicher Menge in Gyps- und Thonlagern des Flötz- und Tertiärgebirges, auch in Braunkohlen- und Steinkohlenflötzen. Besonders reich an freiem Schwefel ist Sicilien. — An Sauerstoff gebunden kommt der Schwefel als Schwefligsäureanhydrid, SO_2, und Schwefelsäureanhydrid in vulkanischen Gasen vor, sodann in Form von schwefelsauren Salzen (Sulfaten) in grosser Verbreitung. Solche natürlich vorkommende Sulfate sind der Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, Schwerspat, $BaSO_4$, Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, u. s. w. In Verbindung mit Wasserstoff als Schwefelwasserstoff, H_2S, findet sich der Schwefel unter den vulkanischen Gasen. Schwefelwasserstoff tritt ferner als Zersetzungsprodukt bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe (z. B. der Eiweisskörper) auf. Die in der Natur zahlreich vorkommenden Verbindungen von Metallen mit Schwefel (Sulfide) führen die Namen Glanze, Kiese, Blenden.

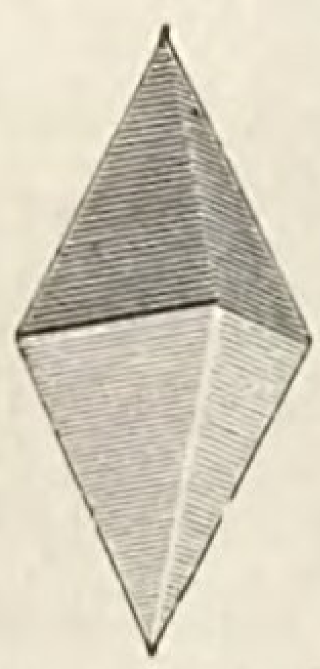
Gewinnung. Die grösste Menge Schwefel wird auf Sicilien gewonnen und dort entweder in den zu Tage liegenden Schwefellagern (solfatare) gebrochen oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern (solfare) gefördert. Zur Befreiung des Rohschwefels (Sulfur griseum, Sulfur caballinum) von dem beigemengten Gestein unterwirft man das Gemenge der Destillation aus gusseisernen Retorten.

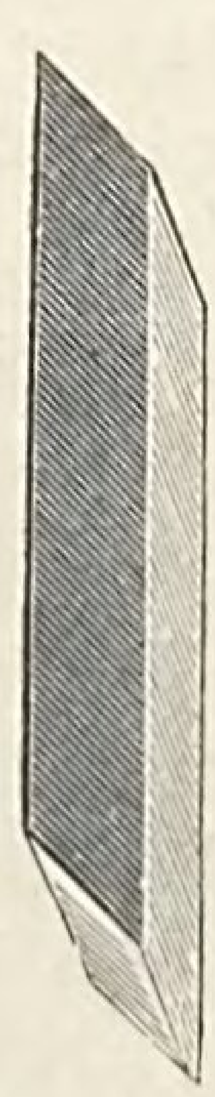
Der Schwefel kommt entweder in unregelmässigen Stücken oder in Formen gegossen als Stangenschwefel oder endlich, nachdem er einer Sublimation unterworfen wurde, als Schwefelblumen (Flores Sulfuris, Sulfur sublimatum) in den Handel. Auch

*) Der griechische Name für Schwefel θεῖον (theion) findet sich in manchen Bezeichnungen für zusammengesetzte Schwefelverbindungen wieder, z. B. Thioschwefelsäure.

durch Glühen von Schwefelkiesen unter Abschluss von Luft wird Schwefel als Sublimat erhalten (so in Deutschland, Böhmen, Schweden).

Eigenschaften. Der Schwefel bildet bei mittlerer Temperatur einen gelben, spröden, beim Reiben negativ elektrisch werdenden Körper, welcher nicht in Wasser, in Alkohol und Aether schwer und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist. Bei 114,5° schmilzt der Schwefel zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, welche gegen 160° zähflüssiger wird und sich dunkler färbt. Bei 200 bis 250° ist sie so zähe, dass beim Umwenden des Gefässes ein Ausfliessen nicht mehr stattfindet. Gegen 330° wird die Masse wieder dünnflüssiger und siedet bei 448° unter Entwicklung eines braungelben Dampfes.


Fig. 21. Oktaëdrische Form des Schwefels.


Fig. 22. Prismatische Form des Schwefels.

Der Schwefel tritt in drei verschiedenen Formen (in drei allotropischen Zuständen) auf: 1. oktaëdrischer, auch rhombischer oder gewöhnlicher Schwefel genannt, findet sich in der Natur und wird künstlich erhalten durch Auskrystallisirenlassen aus einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen gelben Oktaëdern (Fig. 21).

2. Prismatischer oder monoklinischer Schwefel, bildet sich beim langsamen Erkalten von geschmolzenem, aber nicht überschmolzenem, gewöhnlichem Schwefel in langen durchscheinenden, hellgelben, monoklinen Prismen (Fig. 22). Beim Aufbewahren werden dieselben schnell undurchsichtig und gehen in die erste Krystallform zurück.

3. Amorpher Schwefel. Als solcher bildet er a) den plastischen oder zähen Schwefel, der beim Eingiessen von auf 250° erhitzten Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser entsteht und eine knetbare, bräunliche, durchscheinende Masse darstellt. Dieselbe geht nach kurzer Zeit gleichfalls in die oktaëdrische Form zurück. b) den präcipitirten oder die Schwefelmilch, welche sich bei der Zerlegung von Mehrfachschwefelalkalien oder -erdalkalien (Polysulfiden) durch Salzsäure als gelblichweisses Pulver abscheidet.

Der Schwefel verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid):

$$\underbrace{S}_{\text{Schwefel}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

Bei erhöhter Temperatur verbindet sich der Schwefel mit fast allen Elementen, bei einigen unter Licht- und Feuererscheinung.

Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen werden je nach der Atomzahl des im Molekül enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als einfach, zweifach und mehrfach Schwefelverbindungen bezeichnet, z. B.:

$Fe S$	$Fe S_2$	$K_2 S_5$
Einfach-Schwefeleisen	Zweifach-Schwefeleisen	Fünffach-Schwefelkalium.

Die Handelssorten des Schwefels sind folgende:

Sulfur citrinum, Sulfur in baculis, Stangenschwefel, reingelbe, 3—4 cm dicke, auf dem Bruche krystallinische Stäbe. Dieselben werden durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in hölzerne angefeuchtete Formen gewonnen.

Sulfur sublimatum, Flores Sulfuris, Schwefelblumen, Schwefelblüthe, ein gelbes, etwas feuchtes und daher klümperndes Pulver, welches neben dem amorphen Antheile aus mikroskopischen Kryställchen besteht, zufolge eines geringen Gehaltes an Schwefelsäure einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt und angefeuchtetes Lackmuspapier röthet. Die Schwefelblüthe wird durch Sublimation des sicilianischen Blockschwefels gewonnen und enthält geringe Mengen arseniger Säure, welche sich durch Behandlung mit verdünntem Salmiakgeist entfernen lässt.

Zur Herstellung von Feuerwerkskörpern darf man Schwefelblüthe nicht verwenden, weil der Gehalt derselben an Schwefelsäure beim Zusammentreffen mit chlorsaurem Kalium zu Explosionen führt. Man benutzt zu dem erwähnten Zweck den gepulverten Stangenschwefel oder den gewaschenen Schwefel.

Sulfur depuratum, Sulfur lotum, gewaschener oder gereinigter Schwefel, bildet ein gelbes, trockenes, geruch- und geschmackloses Pulver von neutraler Reaktion.

Zur Bereitung desselben rührt man 100 Th. der gesiebten Schwefelblüthe mit 70 Th. Wasser und 10 Th. Salmiakgeist an, lässt einen Tag unter Umrühren stehen, wäscht auf einem Leinenbeutel mit destillirtem Wasser aus, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr verändert, presst ab und trocknet bei mässiger Wärme.

Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris, präcipitirter Schwefel, Schwefelmilch, ein feines, amorphes, gelblichweisses, geruch- und geschmackloses Pulver. Man bereitet dasselbe durch Fällen von Fünffach-Schwefelcalcium mit Salzsäure.

Beim Kochen von 21 Th. Schwefel mit gelöschtem Kalk (aus 10 Th. gebrannten Kalks) und 60 Th. Wasser erhält man eine Lösung, in welcher sich neben Fünffach-Schwefelcalcium unterschwefligsaures Calcium (Calciumthiosulfat) befindet:

$$\underbrace{3\,Ca(OH)_2}_{\text{Calciumhydroxyd}} + \underbrace{12\,S}_{\text{Schwefel}} = \underbrace{2\,CaS_5}_{\text{Fünffach-Schwefelcalcium}} + \underbrace{CaS_2O_3}_{\text{Calciumthiosulfat}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man trägt in diese Lösung, welche auf 500 Th. mit Wasser verdünnt ist, nach und nach ein Gemisch von 1 Th. Salzsäure (mit 25 Proc. HCl) und 2 Th. Wasser unter Umrühren ein und hört mit dem Säurezusatz auf, sobald die alkalische Reaktion der Flüssigkeit nahezu verschwunden ist. Ein Ueberschuss an Salzsäure würde auch das in Lösung befindliche Calciumthiosulfat zersetzen und Schwefel in schmieriger Form abscheiden, was vermieden werden muss:

$$\underbrace{CaS_5}_{\text{Fünffach-Schwefelcalcium}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{4\,S}_{\text{Schwefel.}}$$

Die zur Fällung des Schwefels aus dem Calciumpentasulfid nothwendige Menge Salzsäure beträgt gegen 25 bis 30 Theile.

Man sammelt den gefällten Schwefel auf einem leinenen Tuche, wäscht ihn mit Wasser aus, presst das anhängende Wasser ab und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Wasserstoffsulfid und Wasserstoffsupersulfid.

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid.

$$H_2S \text{ oder } S<^{H}_{H}.$$

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff ist ein Bestandtheil der vulkanischen Gase. Er findet sich überall in der Atmosphäre, wo schwefelhaltige organische Körper (z. B. Eiweissstoffe) der Fäulniss unterliegen. Er ist ferner auch in manchen Quellen (Schwefelwässern) enthalten.

Darstellung. Man lässt auf Schwefelmetalle, z. B. Schwefeleisen, verdünnte Säuren einwirken:

$$\underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Durch Sättigen von Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält man das als Reagenz sehr wichtige Schwefelwasserstoffwasser, Aqua hydrosulfurata.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser. Man füllt den Kolben a (Fig. 23) zur Hälfte mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und lässt durch das Trichterrohr r verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzufliessen. Das Gas durchstreicht die Waschflüssigkeit (Wasser) in b und wird von dem Wasser des Aufnahmegefässes c gelöst.

Man kann zweckmässig auch den Kipp'schen Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff benutzen (s. Fig. 12).

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm riechendes, giftiges Gas, welches durch starken Druck und Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Angezündet verbrennt der Schwefelwasserstoff an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefligsäureanhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

1 Raumtheil Wasser löst bei 15° C. etwa 3 Raumtheile Schwefelwasserstoff. Die wässerige Lösung wird schon bei gewöhnlicher

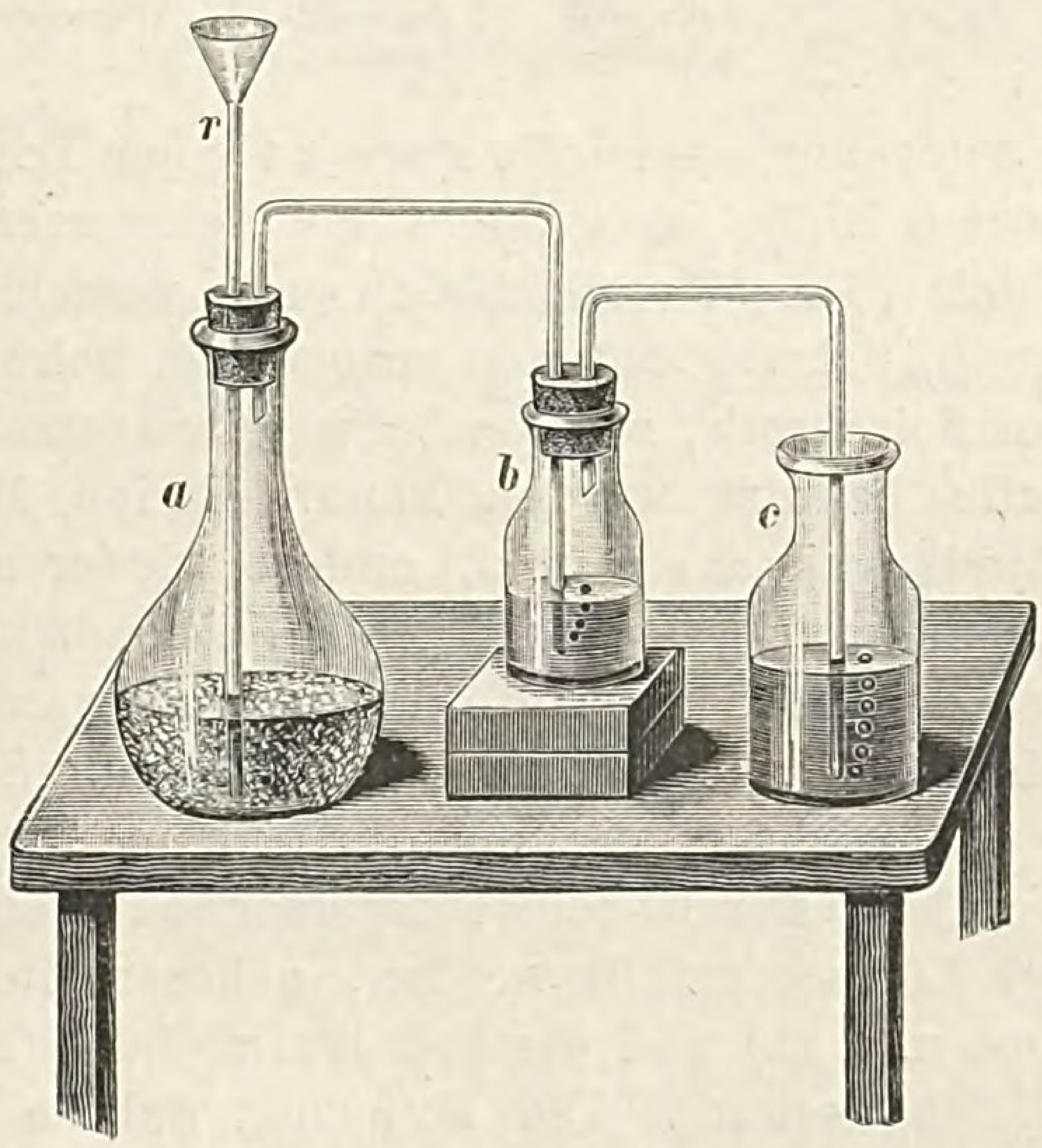


Fig. 23. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zersetzt, indem sich Schwefel abscheidet und der mit demselben verbundene Wasserstoff zu Wasser oxydirt wird:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{S}_{\text{Schwefel}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Schwefelwasserstoffwasser trübt sich daher bei der Aufbewahrung bald durch ausgeschiedenen Schwefel. Gleich dem freien Sauerstoff wirken auch einige Sauerstoffsäuren, z. B. Salpetersäure, und die

Halogene. So zersetzt Brom oder Jod den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Brom-, bez. Jodwasserstoff und Schwefel. — Schwefelwasserstoff ist als ein kräftiges Reduktionsmittel zu betrachten. Es führt in saurer Lösung z. B. Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Chromsäure in Chromoxyd über.

Der Schwefelwasserstoff spielt Metallen, Metalloxyden und Salzen gegenüber die Rolle einer starken zweibasischen Säure, da seine beiden Wasserstoffatome durch Metallatome sehr leicht ersetzbar sind: es entstehen die Metallsulfide. Bringt man einen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser auf ein blankes Silberstück, so schwärzt sich dasselbe augenblicklich, indem Schwefelsilber gebildet wird:

$$\underbrace{2\,Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefel-wasserstoff}} = \underbrace{Ag_2S}_{\text{Schwefel-silber}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Fügt man Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung von Bleiacetat (essigsaurem Blei), so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei. Die Metallsulfide sind verschieden gefärbt: Schwefelarsen gelb, Schwefelantimon orangeroth, Schwefelzink weiss, Schwefelmangan fleischroth, so dass Schwefelwasserstoff als Reagenz auf diese Metalle benutzt werden kann. Einige Metalle werden aus ihren Verbindungen aus sauren, andere wieder aus alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt, eine dritte Klasse nicht abgeschieden, so dass man mit Hilfe des Schwefelwasserstoffes ganze Gruppen von Metallen von einander trennen kann. Schwefelwasserstoff ist daher ein wichtiges Gruppenreagenz in der Analyse. Zu den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer noch alkalischer Lösung gefällt werden, gehören die Leichtmetalle (Kalium, Natrium u. s. w.) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium). Die einfachen Sulfide dieser Metalle bilden mit Schwefelwasserstoff Sulfhydrate oder Hydrosulfide, in gleicher Weise wie die Oxyde mit Wasser in Hydrate oder Hydroxyde übergehen:

$$\underbrace{\begin{matrix}Na \\ \quad O \\ Na\end{matrix}}_{\text{Natriumoxyd}} + \underbrace{\begin{matrix}H \\ | \\ O-H\end{matrix}}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}Na-O-H \\ Na-O-H\end{matrix}\right.}_{\text{Natriumhydroxyd.}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}Na \\ \quad S \\ Na\end{matrix}}_{\substack{\text{Natriumsulfid} \\ \text{(Einfach-Schwefelnatrium)}}} + \underbrace{\begin{matrix}H \\ | \\ S-H\end{matrix}}_{\substack{\text{Schwefel-} \\ \text{wasserstoff}}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}Na-S-H \\ Na-S-H\end{matrix}\right.}_{\substack{\text{Natriumhydrosulfid} \\ \text{(Natriumsulfhydrat).}}}$$

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natriumhydroxyd, so entsteht gleichfalls Natriumhydrosulfid:

$$\underbrace{NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefel-wasserstoff}} = \underbrace{NaSH}_{\text{Natriumhydrosulfid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Wasserstoffsupersulfid.

$$H_2S_2 \text{ oder } \begin{array}{l} S - H \\ | \\ S - H. \end{array}$$

Dem Wasserstoffsuperoxyd entspricht beim Schwefel das Wasserstoffsupersulfid, eine gelbe, ölige, schwere, brennbare Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Dieselbe ist in Wasser unlöslich und scheidet sich in öliger Form ab beim Eingiessen einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Calciumsupersulfid in schwach erwärmte verdünnte Salzsäure.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:	
$\overset{IV}{S}O_2$ oder $S\begin{array}{l}=O\\=O\end{array}$	Schwefeldioxyd*) (Schwefligsäureanhydrid).	H_2SO_3 oder $\overset{IV}{S}\begin{array}{l}=O\\-OH\\-OH\end{array}$	Schweflige Säure.
$\overset{VI}{S}O_3$ oder $S\begin{array}{l}=O\\=O\\=O\end{array}$	Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid).	H_2SO_4 oder $\overset{VI}{S}\begin{array}{l}=O\\=O\\-OH\\-OH\end{array}$	Schwefelsäure.

Von der Schwefelsäure leitet sich ab:

$$H_2S_2O_7 \text{ oder } \begin{array}{l} S\begin{array}{l}=O\\=O\\-OH\end{array} \\ \quad > O \\ S\begin{array}{l}-OH\\=O\\=O\end{array} \end{array} \quad \text{Pyroschwefelsäure.}$$

Ausser den vorstehenden Säureanhydriden und Säuren kennt man noch Polythionsäuren, d. h. Säuren, welche mehr als ein Atom

*) In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwerthig $\left(\overset{IV}{S}\right)$, in dem Schwefeltrioxyd sechswerthig $\left(\overset{VI}{S}\right)$.

Schwefel im Molekül aufweisen. Zwar enthält die erwähnte Pyroschwefelsäure gleichfalls mehr als ein Atom Schwefel, ohne zu den Polythionsäuren gerechnet zu werden, da jene in naher Beziehung zur Schwefelsäure steht. Ihre beiden Schwefelatome sind 6werthig, und schon durch Wasserzusatz geht sie in Schwefelsäure über. Von den Polythionsäuren, deren Schwefelatome verschiedenwerthig sind, kennt man keine Anhydride.

$H_2S_2O_3$ oder $S\begin{cases} =O \\ =O \\ -OH \\ -SH \end{cases}$ Dithionige Säure, Thioschwefelsäure, Unterschweflige Säure.

$H_2S_2O_6$ Dithionsäure.
$H_2S_3O_6$ Trithionsäure.
$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure.
$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2, entsteht beim Verbrennen von Schwefel. Zur Herstellung kleiner Mengen des Gases benutzt man die Eigenschaft der Schwermetalle, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure letztere zu Schwefeldioxyd zu reduciren; das hierbei entstehende Metalloxyd löst sich dann in einer neuen Menge Schwefelsäure zu schwefelsaurem Salz auf. Man kann daher den Vorgang in zwei Theile zerlegt denken, deren Verlauf sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen lässt:

$$1.\quad \underbrace{Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{CuO}_{\text{Kupferoxyd}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

$$2.\quad CuO + H_2SO_4 = \underbrace{CuSO_4}_{\text{Cuprisulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes, die Athmung behinderndes, durch Abkühlung bei — 15° oder durch einen Druck von 2 bis 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbares Gas. Thiere ersticken darin, und brennende Körper erlöschen.

Das Schwefeldioxyd ist ein kräftiges Reduktionsmittel und wirkt auf viele organische, namentlich Pflanzenfarbstoffe bleichend. Es dient daher besonders zum Bleichen von Wolle, Seide, Strohwaaren, Badeschwämmen, Korkstopfen, in der Papierfabrikation zum Bleichen der Cellulose u. s. w. Da es auf niedere Organismen stark giftig wirkt, so bedient man sich seiner zu Desinfektionszwecken, zum Schwefeln der Weinfässer u. s. w.

Unter dem Namen Pictet-Flüssigkeit kommt ein Gemisch

verflüssigten Schwefeldioxyds und Kohlendioxyds (Kohlensäureanhydrids) in den Verkehr, welches beim Verdampfen hohe Kältegrade erzeugt. Man erhält das Gemisch beim Erhitzen von Kohle mit concentrirter Schwefelsäure und Verdichten durch hohen Druck:

$$\underbrace{C}_{\text{Kohlenstoff}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2\,SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Von Wasser wird das Schwefeldioxyd leicht gelöst zu einer stechend riechenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit (Acidum sulfurosum). Bei 15° werden 9,54 Proc. SO_2 aufgenommen. Die bei 0° gesättigte Lösung scheidet beim Abkühlen auf — 5° Krystalle von der Zusammensetzung $H_2SO_3 + 14\,H_2O$ aus. Die schweflige Säure oder das Schwefligsäurehydrat kann im freien Zustand als H_2SO_3 nicht abgeschieden werden; die wässerige Lösung giebt beim Erhitzen Schwefeldioxyd ab. Bei der Aufbewahrung der Lösung wird durch Luftzutritt Schwefelsäure erzeugt.

Die sich von der zweibasischen schwefligen Säure H_2SO_3 ableitenden Salze sind saure oder neutrale Sulfite, je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome der Säure durch Metallatome ersetzt sind.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3, entsteht beim Leiten eines Gemenges von trockenem Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitzten Platinschwamm. Zur Darstellung benutzt man zweckmässig die Pyroschwefelsäure (rauchende Schwefelsäure), welche beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abgiebt. Dieses kann in einer gekühlten, trockenen Vorlage aufgefangen werden. Auch beim Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze (saures Kaliumsulfat, schwefelsaures Eisenoxydul u. s. w.) entweicht SO_3.

Es bildet lange, durchsichtige Prismen, die sich in Wasser mit zischendem Geräusch zu Schwefelsäure lösen:

$$\underbrace{SO_3}_{\text{Schwefeltrioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Schwefelsäure, Acidum sulfuricum, H_2SO_4. Freie Schwefelsäure ist in einigen Gewässern in der Nähe von Vulkanen beobachtet worden (durch langsame Oxydation des in dem Wasser gelösten Schwefeldioxyds entstanden). Im gebundenen Zustande, in Form schwefelsaurer Salze, kommt die Schwefelsäure sehr häufig vor, z. B. als Gyps, $CaSO_4 + 2\,H_2O$, Anhydrit (wasserfreies Calciumsulfat), $CaSO_4$, Schwerspat (Baryumsulfat), $BaSO_4$, Cölestin (Strontiumsulfat), $SrSO_4$, Kieserit (Magnesiumsulfat), $MgSO_4 + H_2O$ u. s. w.

Die schwefelsauren Salze werden zur Gewinnung der Schwefelsäure nicht benutzt, vielmehr dienen hierzu der Schwefel und einige Sulfide. Aus diesen wird beim Verbrennen Schwefeldioxyd gebildet, welches der oxydirenden Einwirkung von Salpetersäure bei gleichzeitigem Wasser- und Luftzutritt unterworfen wird. Die Salpetersäure erleidet hierbei eine Reduktion zu niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs. Die Reduktion kann bei mangelndem Luftzutritt bis zum Stickstoffoxydul N_2O, der sauerstoffärmsten Stickstoffverbindung, fortschreiten, doch wird letzteres durch den Luftsauerstoff nicht wieder in sauerstoffreichere Stickstoffverbindungen übergeführt, während solches bei den übrigen Stickstoffoxyden:

$$\underbrace{NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} \qquad \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäure-anhydrid}} \qquad \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure}}$$

geschieht. Bei der Schwefelsäurebildung muss daher die Reduktion bis zum Stickstoffoxydul möglichst vermieden werden, da dieses für den Schwefelsäureprocess verloren ist. Die drei übrigen Stickstoffoxyde dienen als Sauerstoffüberträger für das Schwefeldioxyd.

Die Fabrikation wird in grossen Räumen, den sog. Bleikammern, vorgenommen, welche von Bleiplatten begrenzt und aussen mit einem Holzgerüst umgeben sind.

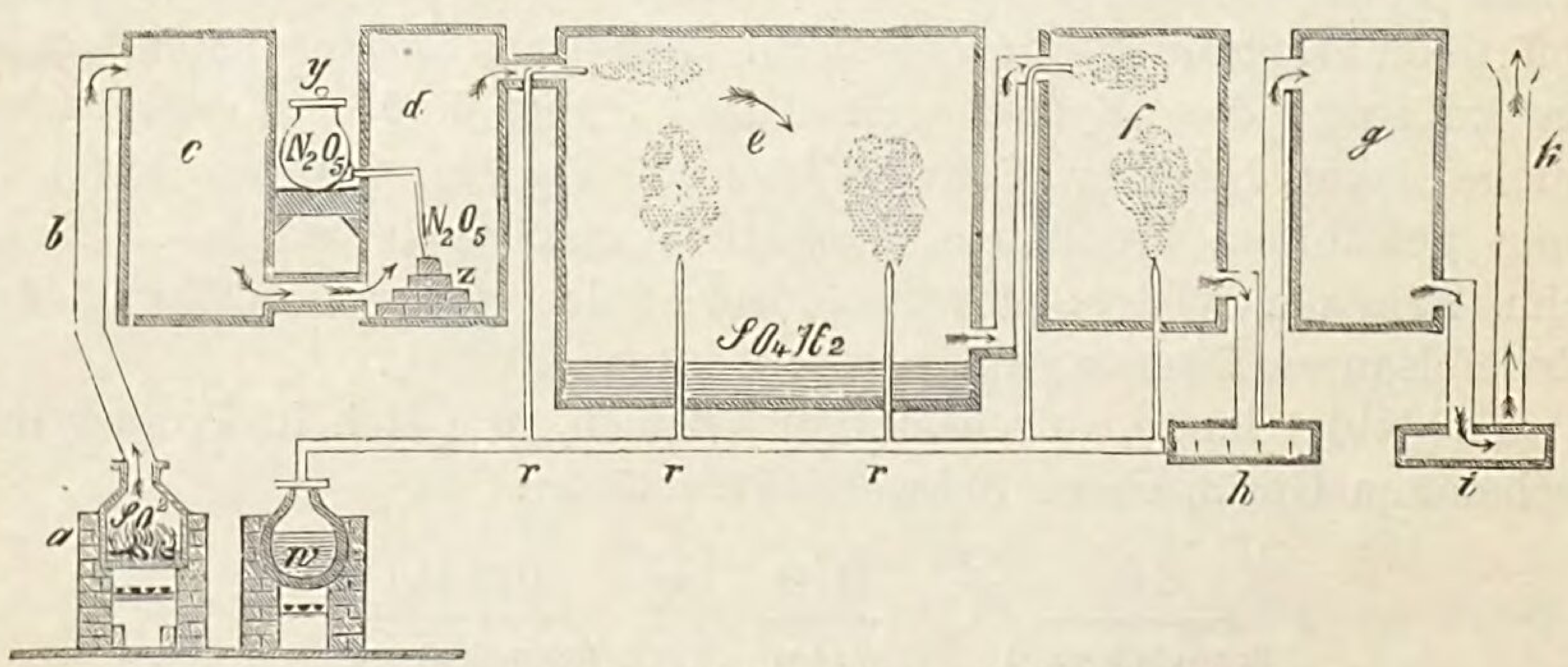


Fig. 24. Schematische Zeichnung eines Bleikammersystems.

Fig. 24 giebt das Bild einer solchen Bleikammeranlage wieder.

In dem Ofen a wird Schwefel auf einer Eisenplatte verbrannt. Die SO_2-Dämpfe treten durch das eiserne Rohr b in die Kammer c ein, durchmischen sich hier mit Luft und gelangen sodann dem Luftzuge folgend in die Kammer d, wo sie durch die aus dem Gefässe y auf staffelförmige Gestelle aus Steingut niedertropfende Salpetersäure eine Oxydation erfahren:

$$\underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{2HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure.}}$$

Die gleichzeitig gebildete Untersalpetersäure tritt in den Raum e über und wird hier durch einströmenden Wasserdampf, welcher in dem Kessel w erzeugt wird, in Salpetersäure und Stickstoffoxyd zerlegt:

$$\underbrace{3\,N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{4\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Das Stickstoffoxyd wird durch den Sauerstoff der einströmenden Luft in Salpetrigsäureanhydrid, bez. Untersalpetersäure übergeführt:

$$\underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäureanhydrid.}}$$

$$\underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure,}}$$

während die Salpetersäure auf neue Mengen Schwefeldioxyd oxydirend einwirkt.

Andererseits führen auch Salpetrigsäureanhydrid und Untersalpetersäure Schwefeldioxyd in Schwefelsäure über:

$$\underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäureanhydrid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

$$\underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäureanhydrid.}}$$

Die Hauptmenge der gebildeten Schwefelsäure sammelt sich am Boden der Bleikammer e, während die dem Process in dieser Kammer entgangenen Gase noch in den folgenden Kammern f und g, welche durch das mit Abtheilungen versehene Reservoir h verbunden sind, unter Betheiligung von Luftsauerstoff auf Schwefeldioxyd einwirken können. Durch das zweite Reservoir i gelangen die Gase in den Cylinder k, welcher mit schwefelsäuredurchtränkten Coaksstücken gefüllt ist. Hierdurch werden die den Gasen beigemengte Untersalpetersäure und das Stickstoffoxyd zurückgehalten und können in den Betrieb zurückgeleitet werden. Stickstoff, aus der zugeleiteten Luft stammend, und Spuren Untersalpetersäure entweichen durch k in die Atmosphäre.

Tritt in den Kammern ein Mangel an atmosphärischem Sauerstoff ein, so findet, wie bereits erwähnt, eine Reduktion der Stickstoffoxyde bis zu dem für die Schwefelsäurefabrikation unbrauchbaren Stickstoffoyxdul statt; bei ungenügendem Zutritt von Wasserdampf entstehen die sog. Bleikammerkrystalle, deren Zusammensetzung durch die Formel

$$SO_2 < {OH \atop NO_2}\text{*)}$$

ausgedrückt werden kann.

*) Aufzufassen als Schwefelsäure $SO_2 < {OH \atop OH}$, in welcher eine Hydroxylgruppe durch die einwerthige $-\overset{V}{N}{=O \atop =O}$-Gruppe ersetzt ist.

Diese „Nitrosylschwefelsäure“ zerfällt mit Wasser in Schwefelsäure und Salpetrigsäureanhydrid:

$$\underbrace{2\,SO_2<^{OH}_{NO_2}}_{\text{Nitrosylschwefelsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,SO_2<^{OH}_{OH}}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{N_2O_3}_{\text{Salpetrigsäureanhydrid.}}$$

Durch Verbindung der Bleikammern mit dem Glover- und dem Gay-Lussac-Thurm, deren Anlage Fig. 25 veranschaulicht, hat die Schwefelsäurefabrikation wesentliche Verbesserungen erfahren.

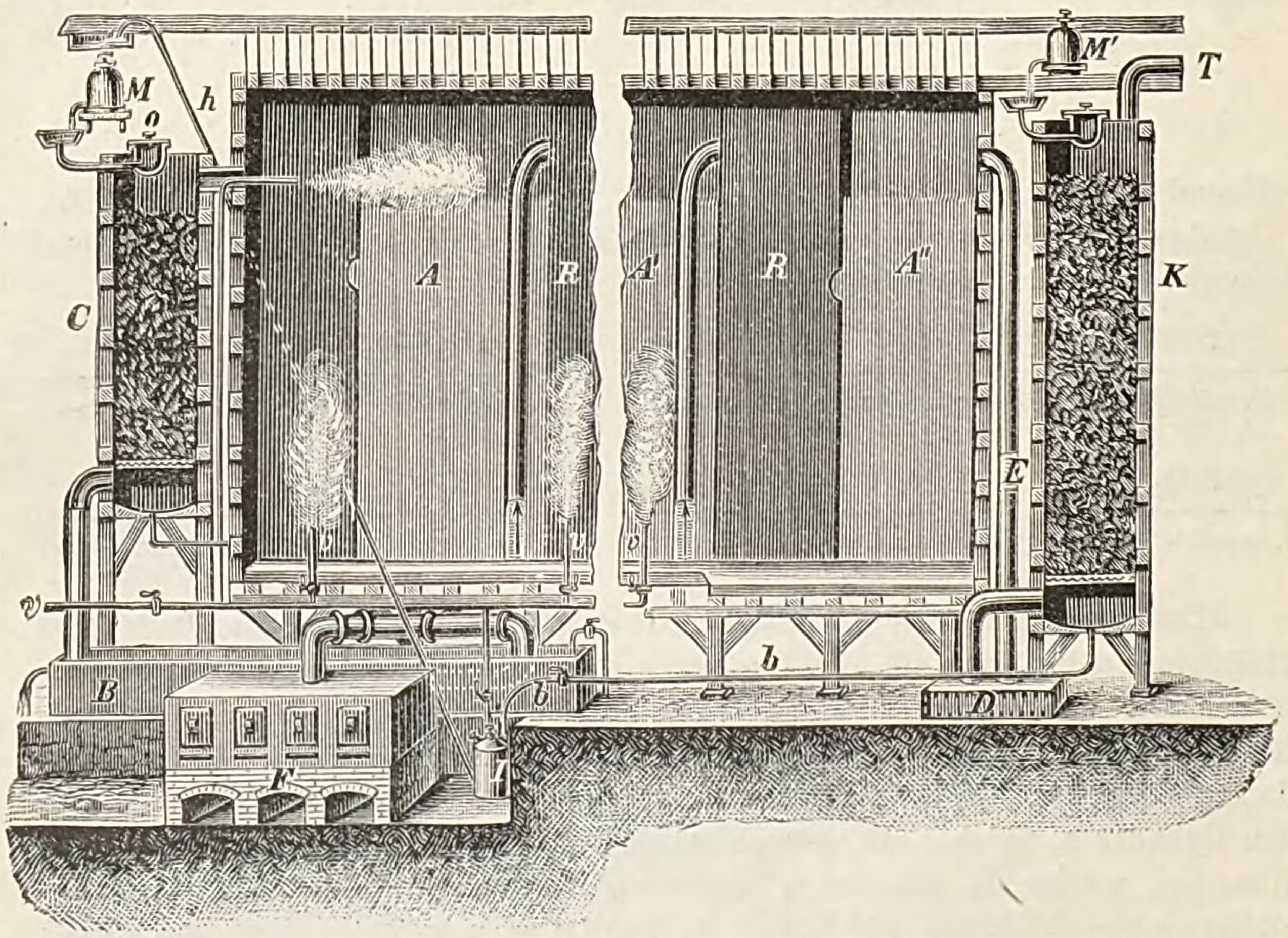


Fig. 25. Fabrikation von Schwefelsäure: Bleikammern mit Glover- und Gay-Lussac-Thurm.

In dem Ofen F wird Schwefeldioxyd durch Verbrennen von Schwefel oder Kiesen erzeugt. Das Gas tritt neben atmosphärischer Luft, Salpetersäure und Untersalpetersäure, welche letzteren beiden aus einem Gemisch von Natriumnitrat und Schwefelsäure in in die Feuerung des Ofens eingesetzten Tiegeln entwickelt werden, in den Kühlraum B ein und gelangt von hier in den mit Coaks (neuerdings auch mit Steingutscherben) gefüllten Glover-Thurm C. In diesen rieselt von oben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Salpetersäure (Nitrose Säure) enthaltend, welche die in ihr enthaltenen Oxyde des Stickstoffs an das heisse Dampfgemisch abgiebt. Das Gasgemisch tritt nun in die Bleikammern A A' A'' ein (A' ist verkürzt wiedergegeben), in welche durch v Wasserdampf einströmt und die Bildung der Schwefelsäure vollenden hilft. Die Gase der letzten Kammer A'' (hauptsächlich Luftstickstoff, Untersalpetersäure, Stick-

stoffoxyd) werden durch das Rohr E und den Behälter D in den mit Coaksstücken gefüllten Gay-Lussac-Thurm K geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure einfliesst. Diese nimmt salpetrige Säure und Untersalpetersäure auf und läuft durch das Rohr b in das Gefäss I ab, von wo sie als Nitrose Säure in den Glover-Thurm gepumpt wird und einen neuen Kreislauf beginnt. Aus dem Glover-Thurm fliesst dann die von den Stickoxyden befreite und durch die in diesem Thurm herrschende hohe Temperatur concentrirte Schwefelsäure ab und wird durch eine Druckvorrichtung zum Gay-Lussac-Thurm geleitet.

Die in den Bleikammern sich ansammelnde Schwefelsäure, die sog. Kammersäure, enthält gegen 60 Proc. H_2SO_4 (spec. Gew. 1,55) und wird durch Eindampfen zunächst in Bleipfannen, hierauffolgend in Platingefässen verstärkt.

Die Kammersäure findet Verwendung bei der Soda-, Pottasche- und Düngerbereitung. Das Eindampfen zwecks Herstellung einer stärkeren Säure kann in Bleipfannen bis gegen 80 Proc. H_2SO_4-Gehalt geschehen (sp. Gew. 1,72); bei weiterem Eindampfen wird das Blei stärker angegriffen. Die so erhaltene Pfannensäure erhitzt man in Platingefässen (Destillirblasen) bis gegen 325^0 und erzielt eine Säure mit 91—92 Proc. H_2SO_4 und dem spec. Gew. 1,830, die sog. rohe oder englische Schwefelsäure das Vitriolöl des Handels.

Dasselbe ist durch Arsenverbindungen, Stickstoffoxyde und Bleisulfat verunreinigt. Man unterwirft die Säure aus Platin- oder Glasretorten der Destillation, beseitigt die zuerst übergehenden Antheile und erhält bei einem Siedepunkt von 327^0 eine reine Schwefelsäure mit nur noch 1—1$^1/_2$ Proc. Wasser. Das Arsen scheidet man zweckmässig vor der Destillation durch Schwefelwasserstoff ab oder führt es, falls es in Form arseniger Säure anwesend, durch Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Schwefelsäure in leicht flüchtiges Arsentrichlorid über.

Die reine Schwefelsäure bildet eine farb- und geruchlose, ölige Flüssigkeit, die mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss klar gemischt werden kann. Hierbei findet eine starke Erwärmung und Raumverminderung statt. Man hat beim Vermischen von Wasser mit Schwefelsäure die Vorsicht zu gebrauchen, die Schwefelsäure in das Wasser zu giessen, nicht umgekehrt, da in letzterem Falle durch die plötzliche starke Erhöhung der Temperatur ein Umherspritzen der Schwefelsäure eintreten kann.

Zur Herstellung der verdünnten Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum dilutum des Deutschen Arzneibuches, verfährt man in der Weise, dass man 5 Th. Wasser in einer Porcellanschale oder Porcellanmensur abwiegt und dazu in dünnem Strahl unter

Umrühren mit einem Glasstab 1 Th. Schwefelsäure einfliessen lässt. Nach dem Erkalten füllt man die Flüssigkeit in die Vorrathsflasche.

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Neigung, Wasser aufzunehmen, ja vermag sogar häufig chemischen Körpern unter Zerstörung des Moleküls Wasser zu entziehen. Ein solcher Vorgang spielt sich z. B. ab, wenn man ein Stückchen Kork mit Schwefelsäure in Berührung bringt; derselbe schwärzt sich nach wenigen Minuten.

Die wasserentziehende Eigenschaft der Schwefelsäure benutzt man zum Trocknen von Gasen, welche man durch eine mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche leitet, zum Füllen von Exsiccatoren (von der äusseren Luft abgeschlossene Räume, in welchen feuchte Körper der trocknenden Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt werden) u. s. w.

Als Reagenz auf Schwefelsäure dienen die löslichen Baryumsalze (Baryumchlorid, Baryumnitrat), deren Lösung beim Vermischen mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag von Baryumsulfat giebt:

$$\underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{BaCl_2}_{\text{Baryumchlorid}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}}$$

Die Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure schwefelsaure, in welchen nur ein Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, und neutrale schwefelsaure Salze, in denen es deren zwei sind:

$$\underbrace{S\begin{cases} =O \\ =O \\ -OH \\ -OH \end{cases}}_{\text{Schwefelsäure}} \qquad \underbrace{S\begin{cases} =O \\ =O \\ -OH \\ -ONa \end{cases}}_{\text{saures Natriumsulfat}} \qquad \underbrace{S\begin{cases} =O \\ =O \\ -ONa \\ -ONa \end{cases}}_{\text{neutrales Natriumsulfat.}}$$

Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, bildet den Hauptbestandtheil der rauchenden Schwefelsäure, des Acidum sulfuricum fumans. Dasselbe wurde in früheren Zeiten, besonders in Nordhausen am Harz, durch Destillation von entwässertem, schwefelsaurem Eisenoxydul (Ferrosulfat, Eisenvitriol) erhalten und seiner dicken, ölartigen Beschaffenheit wegen auch Nordhäuser Vitriolöl genannt.

Der Eisenvitriol, welcher durch Rösten von Schwefelkies, Auslaugen, Abdampfen und scharfes Trocknen, bis das Krystallwasser grösstentheils entwichen, sehr billig hergestellt wird, zerfällt bei

starkem Erhitzen in Eisenoxyd, Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid:

$$\underbrace{2FeSO_4}_{\text{Eisenvitriol}} = \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefligsäure-anhydrid}} + \underbrace{SO_3}_{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}$$

Die in den Vorlagen befindlichen kleinen Mengen Wasser lösen das Schwefelsäureanhydrid unter Bildung theils von Schwefelsäure, theils von Pyroschwefelsäure. In Böhmen verwendet man zur Darstellung der letzteren ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd, bei welchem die Bildung von nicht verwerthbarem Schwefligsäureanhydrid vermieden wird:

$$\underbrace{Fe_2S_2O_9}_{\text{Basisch-schwefelsaures Eisenoxyd}} = \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Eisenoxyd}} + \underbrace{2SO_3}_{\text{Schwefelsäure-anhydrid.}}$$

Die in den Retorten befindlichen, im Wesentlichen aus Eisenoxyd bestehenden Rückstände besitzen eine schön rothe bis braunrothe Farbe und werden unter dem Namen Caput mortuum, Colcothar Vitrioli zur Herstellung einer Anstrichfarbe benutzt.

Die rauchende Schwefelsäure stösst an der Luft dichte, weisse Dämpfe aus, beim Abkühlen scheiden sich grosse, farblose Krystalle der Pyroschwefelsäure ab, die bei 35° wieder schmelzen.

Selen.

Selenium*). Se = 79.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Selen wurde 1817 von Berzelius in dem Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik in Schweden zuerst aufgefunden.

Vorkommen. Das Selen ist ein seltenes Element und findet sich in sehr geringer Menge in dem Schwefel der liparischen Inseln, ferner in vielen Kiesen und Blenden.

Gewinnung. Der Flugstaub aus den Röstgaskanälen oder der Schlamm aus den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken wird mit Wasser angerührt, Salpetersäure hinzugefügt, bis die rothe Farbe verschwunden ist, die jetzt Selensäure enthaltende Masse durch Eindampfen von der Salpetersäure befreit und mit Salzsäure ausgekocht. Beim Einleiten von schwefliger Säure scheidet sich das Selen sodann in rothem, amorphem Zustande ab.

*) Von σελήνη (selene) Mond, deshalb so genannt, weil es mit dem einige Jahre zuvor entdeckten Tellur von tellus, die Erde, grosse Aehnlichkeit besitzt.

Eigenschaften. Das Selen ist in verschiedenen allotropischen Zuständen bekannt, als schwarze amorphe und als rothe amorphe Masse, welche beide in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Ueberlässt man die Lösung des rothen Selens in Schwefelkohlenstoff der freiwilligen Verdunstung, so erhält man das Element in durchscheinenden, dunkelrothen Krystallen.

Die Verbindungen des Selens sind denjenigen des Schwefels entsprechend zusammengesetzt und zeigen ein ähnliches Verhalten.

Tellur.

Tellurium*). Te = 128.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Tellur wurde 1782 von Müller von Reichenbach entdeckt.

Vorkommen. Das Tellur findet sich sehr selten, meist in Verbindung mit Metallen, doch ist es auch in freiem Zustande beobachtet worden. Unter seinen Metallverbindungen sind der Tetradymit (Tellurwismuth), das Tellurblei (mit Blei und Silber), das Schrifterz (mit Gold und Silber) die wichtigsten.

Gewinnung. Man glüht Tellurwismuth mit Kaliumcarbonat, laugt das Tellurkalium aus und überlässt die Lösung der Einwirkung der Luft, wobei Tellur als graues Pulver abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Tellur bildet, durch Destillation im Wasserstoffstrom gereinigt, ein metallisch glänzendes, sprödes Element, welches sich in Schwefelkohlenstoff nicht löst, wohl aber von conc. Schwefelsäure mit rother Farbe aufgenommen wird. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, ohne Geruch mit bläulicher Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid TeO_2. Von Salpetersäure wird letzteres zu telluriger Säure H_2TeO_3 gelöst. Das Kaliumsalz der Tellursäure, Kalium telluricum, K_2TeO_4, ist bei Nachtschweissen der Phthisiker angewendet worden.

Stickstoff.

Nitrogenium).** N = 14.

Drei- und fünfwerthig.

Der Stickstoff wurde 1777 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier als Bestandtheil der atmosphärischen Luft erkannt.

*) Ableitung s. unter Selen.

**) Die französische Bezeichnung Azot leitet sich ab von α privativum und ζωή Leben und besagt dasselbe, wie die deutsche Bezeichnung „Stickstoff".

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande als Bestandtheil der atmosphärischen Luft, im gebundenen mit Wasserstoff als Ammoniak und dessen Salze, mit Sauerstoff als salpetrig- und salpetersaure Salze, sowie endlich in vielen organischen Verbindungen (Eiweissstoffe, Harnstoff, in den Pflanzenbasen u. s. w.).

Darstellung. 1. Man kann den Stickstoff aus der Luft darstellen, indem man derselben den Begleiter des Stickstoffs, den Sauer-

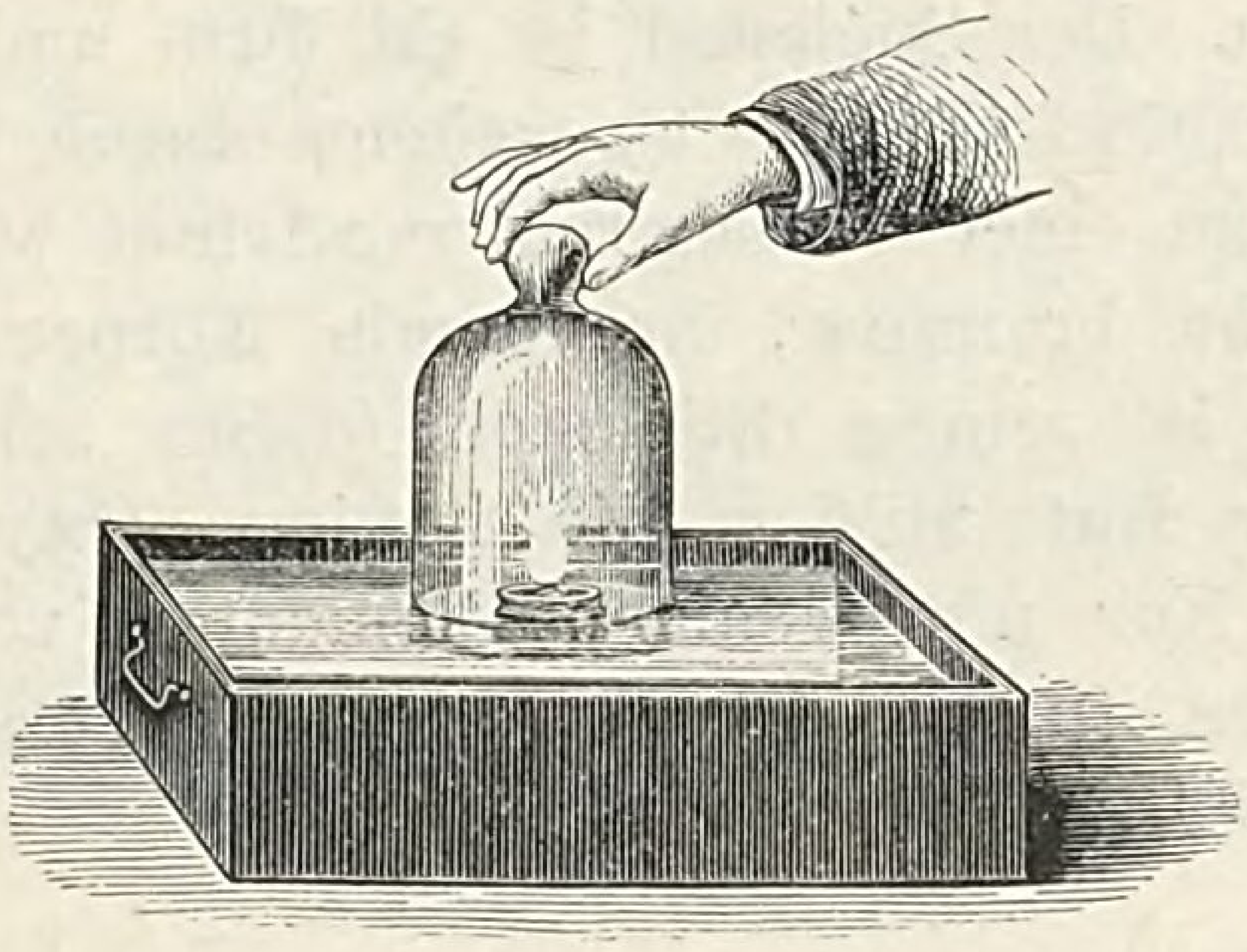


Fig. 26. Verbrennen von Phosphor unter einer Glasglocke.

stoff, entzieht. Das geschieht z. B. durch brennenden Phosphor. Zündet man ein Stückchen Phosphor in einem auf Wasser schwimmenden Schälchen an und stülpt darüber eine Glasglocke (Fig. 26), so brennt der Phosphor weiter, so lange noch Sauerstoff unter der Glocke vorhanden ist. Der Phosphor vereinigt sich mit dem Sauerstoff zu Phosphorpentoxyd, welches sich in dem absperrenden Wasser

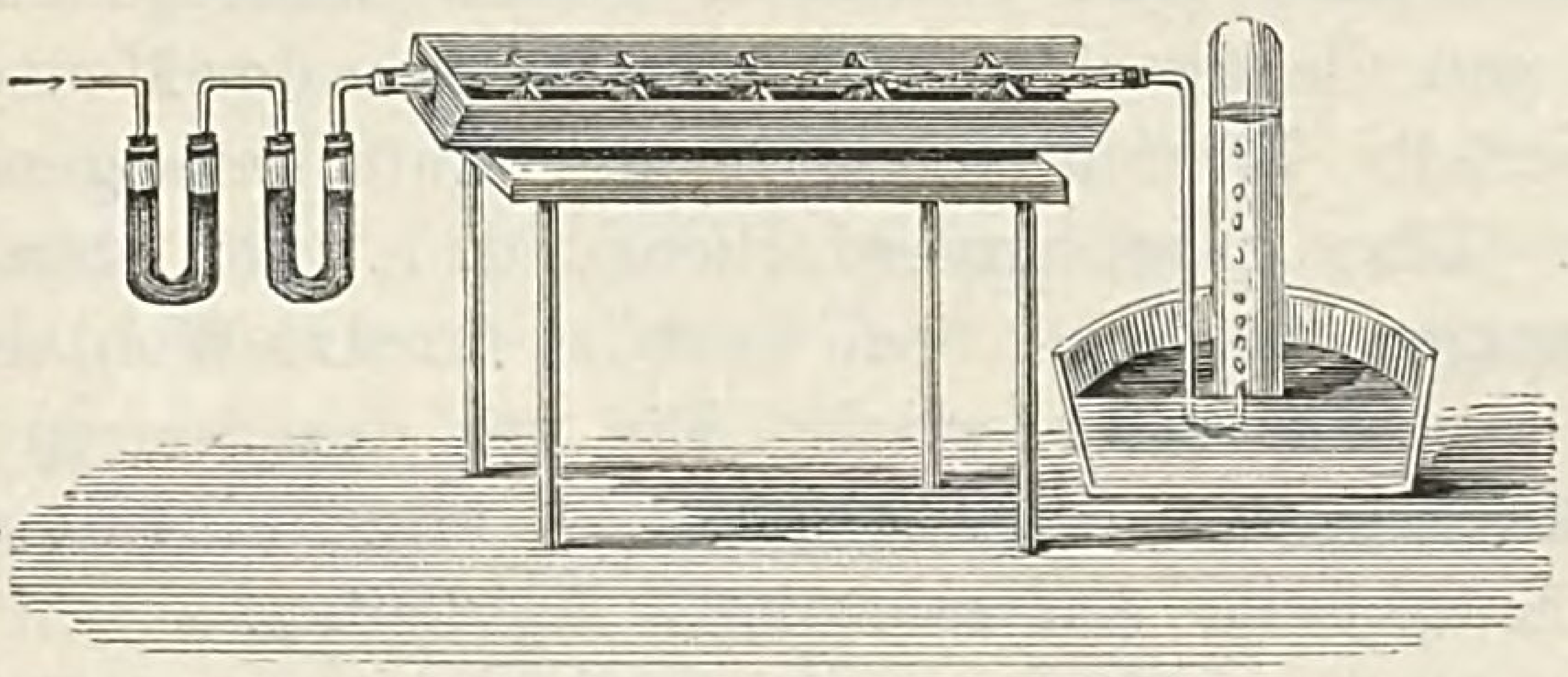


Fig. 27. Leiten von Luft über glühende Kupferspiralen.

löst. Der verminderte Luftraumtheil beträgt nahezu $^1/_5$ und wird durch das nachdrängende Wasser angefüllt, während die oberen $^4/_5$ Raumtheile Stickstoff enthalten.

2. Ganz reinen Stickstoff erhält man aus der Luft, indem man diese zunächst durch Kalilauge, sodann durch concentrirte Schwefelsäure (zur Befreiung von Kohlensäure und Wasserdampf) und endlich durch eine mit Kupferspiralen gefüllte und zum Rothglühen erhitzte

Röhre leitet (Fig. 27). Das glühende Kupfer bindet den Sauerstoff, während Stickstoff entweicht.

3. Erhitzt man salpetrigsaures Ammon (Ammoniumnitrit), so zerfällt dasselbe in Stickstoff und Wasser:

$$\underbrace{NH_4 . NO_2}_{\text{Ammoniumnitrit}} = \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gew. 0,9713 (Luft = 1), welches durch hohen Druck und hohe Kältegrade zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Der Stickstoff ist nicht brennbar, brennende Körper erlöschen darin, Thiere ersticken in reinem Stickstoff (daher sein Name). Seine Gegenwart in der Luft mildert die heftigen Oxydationswirkungen des Sauerstoffs. Nur mit wenigen Elementen verbindet sich der Stickstoff bei deren Zusammentreffen, zuweilen erst unter dem Einfluss der Elektricität.

Die atmosphärische Luft.

Die unsern Erdball umgebende Gasschicht besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von 79,07 Raumtheilen (oder 76,87 Gewichtstheilen) Stickstoff und 20,93 Raumtheilen (oder 23,13 Gewichtstheilen) Sauerstoff, welchen Bestandtheilen kleine Antheile Wasserdampf, Kohlendioxyd, kohlensauren und salpetrigsauren Ammons, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. beigemischt sind. Die unteren Schichten der atmosphärischen Luft enthalten ferner Staubtheilchen, Mikroorganismen und die durch das Zusammenleben der Menschen, durch deren industrielle Einrichtungen in die Luft gelangenden Verunreinigungen. Eine gute, unverdorbene, d. h. von den genannten Verunreinigungen möglichst freie Luft ist für das Wohlbefinden aller Lebewesen durchaus erforderlich. Die mit den Sporen pathogener Bakterien durchsetzte atmosphärische Luft bildet einen unmittelbaren Anlass zur Entstehung von Infektionskrankheiten.

Das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der Luft ist zu allen Jahres- und Tageszeiten und aller Orten nahezu unverändert gefunden worden. Die in der Atmosphäre vorkommende Menge Wasserdampf beträgt durchschnittlich 0,5—1, die des Kohlendioxyds durchschnittlich 0,04 Raumtheile in 100 Raumtheilen Luft.

1 Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,295 g, ist also 773 mal leichter als 1 Liter Wasser, hingegen 14,46 mal schwerer als Wasserstoff. Der Druck, welchen die Luft auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch die Höhe der Quecksilbersäule

(Barometer) gemessen, welcher sie das Gleichgewicht hält. Bei 0° ist die Höhe dieser Säule am Meeresspiegel im Mittel = 760 mm. Je weiter man sich von der Erdoberfläche entfernt, desto mehr nimmt der Luftdruck ab. Da das spec. Gew. des Quecksilbers = 13,596 ist, so wirkt eine 760 mm hohe Quecksilbersäule auf einen Quadratcentimeter Grundfläche mit einem Drucke von 1033,3 g. Man nennt diesen Druck *eine Atmosphäre*.

Die zum Athmen erforderliche Reinheit der Luft (in Schulzimmern, Versammlungsräumen) pflegt man nach dem Gehalt an Kohlendioxyd zu bemessen. Ein Gehalt von 0,1 Proc. Kohlendioxyd in Zimmerluft wird als der höchst zulässige bezeichnet. *Pettenkofer* konnte in mit Menschen überfüllten Räumen bis 0,4 Proc. nachweisen. Eine *häufige Erneuerung der Luft in bewohnten Räumen* durch Oeffnen von Fenstern und Thüren oder Anbringung zweckmässiger Ventilationsvorrichtungen *muss als ein nothwendiges Erforderniss der Gesundheitspflege bezeichnet werden.*

Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff.

Ammoniak und Hydroxylamin, Stickstoffwasserstoffsäure.

Ammoniak, NH_3. Ammoniak bildet sich bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Körper, ebenso bei der trockenen Destillation derselben und ist daher in dem als Nebenerzeugniss erhaltenen Gaswasser der Leuchtgasfabriken enthalten. Es ist darin vorzugsweise an Kohlensäure gebunden. Beim Durchschlagen elektrischer Funken durch feuchte Luft bilden sich salpetrigsaures und salpetersaures Ammon.

Darstellung. Man gewinnt das Ammoniak durch Erhitzen von Ammoniumsalzen mit starken Basen, wie Calciumhydroxyd, Kalium- oder Natriumhydroxyd. Zur Darstellung benutzt man in der Regel Ammoniumchlorid, welches mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) erhitzt, im Sinne folgender Gleichung zerfällt:

$$\underbrace{2\,NH_4Cl}_{\text{Ammonium-chlorid (Salmiak)}} + \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{Calcium-hydroxyd}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Das sich entwickelnde gasförmige Ammoniak kann, nach dem Trocknen über gebranntem Kalk (Aetzkalk), über Quecksilber aufgefangen oder in Wasser geleitet werden, von welchem es sehr reichlich gelöst wird. Die wässerige Lösung führt den Namen *Salmiakgeist, Liquor Ammonii caustici*, kommt in verschiedenen Stärke-

graden in den Handel und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Technik, in der Medicin, als Reagenz u. s. w.

Das aus den Gaswässern durch Behandeln mit Basen unmittelbar gewonnene Ammoniak ist durch verschiedene Fremdkörper verunreinigt, unter welchen besonders die Pyridinbasen zu nennen sind. Zur Befreiung von diesen und von Schwefelammon leitet man das rohe Ammoniakgas durch Kalkmilch, über feuchtes Eisenhydroxyd, Holzkohle, durch Paraffinöl u. s. w. Um chemisch reines Ammoniak für analytische Zwecke darzustellen, leitet man das Gas nochmals in Säure, z. B. Schwefelsäure:

$$\underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{(NH_4)_2SO_4}_{\substack{\text{schwefelsaures Ammon} \\ \text{(Ammoniumsulfat),}}}$$

reinigt das Salz durch mehrmaliges Umkrystallisiren und unterwirft es der Behandlung mit Natriumhydroxyd:

$$\underbrace{(NH_4)_2SO_4}_{\text{Ammoniumsulfat}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Eine Lösung von Ammoniakgas in Weingeist bildet den medicinisch verwendeten Spiritus Dzondii.

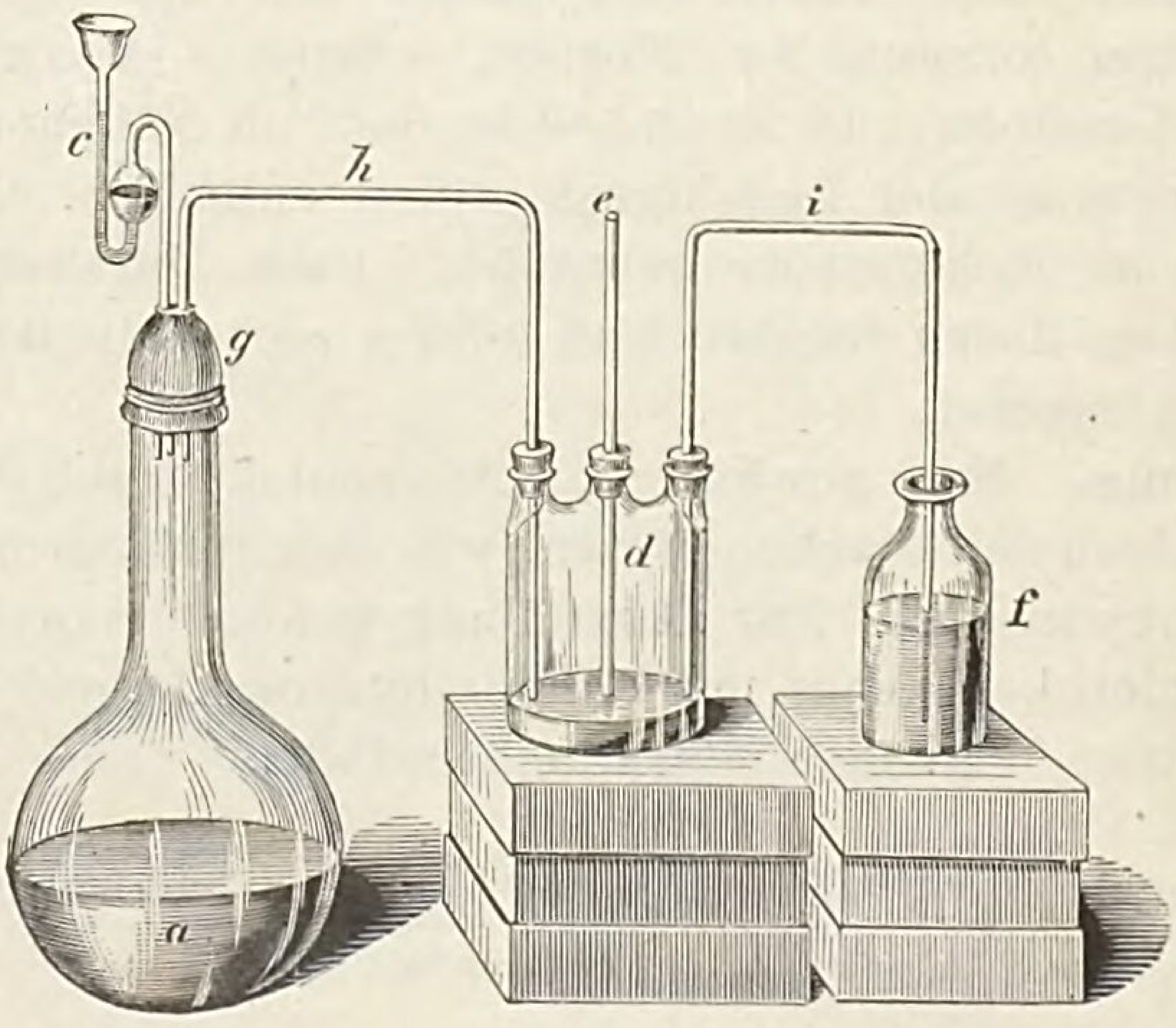


Fig 28. Vorrichtung zur Darstellung von Liquor Ammonii caustici.

Darstellung von Liquor Ammonii caustici. Man füllt den Kolben a (Fig. 28), den man zweckmässig in ein Sandbad einsetzt, mit 10 Th. gepulvertem Ammoniumchlorid, giebt 16 Th. zu Pulver gelöschten Kalk (aus etwa 12 Th. Aetzkalk) hinzu und vermischt mittels eines Holzstabes mit 20 Th. Wasser, so

dass ein gleichmässiger Brei entsteht, welcher den Kolben bis nahe zur Hälfte anfüllen darf. Hierauf verschliesst man mit dem Stopfen g, welcher die Welter'sche Sicherheitsröhre c und das Ableitungsrohr h trägt, dichtet den Stopfen noch mit Leinsamenkitt und beginnt langsam zu erwärmen. Entweichen selbst bei starkem Erhitzen keine Blasen mehr, so zieht man die Röhre e der Waschflasche d aus der Waschflüssigkeit und lässt in das Entwicklungsgefäss durch das Welter'sche Rohr eine genügende Menge Wasser einfliessen, um das Calciumchlorid zu lösen.

Die Vorlage f, welche mit etwa 20 Th. Wasser beschickt war, enthält das Ammoniak gelöst und wird auf das vorgeschriebene spec. Gewicht durch Verdünnen mit Wasser gebracht. Der officinelle Salmiakgeist soll das spec. Gewicht 0,960 besitzen, was einem Gehalt an 10 Proc. NH_3 entspricht.

Zur Herstellung grösserer Mengen Ammoniak benutzt man zweckmässig gusseiserne Entwicklungsflaschen.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von äusserst stechendem Geruch. Spec. Gew. auf Luft bezogen = 0,591. Durch Abkühlung auf -40^0 oder durch einen Druck von 7 Atmosphären bei 10^0 lässt es sich zu einer dünnen, das Licht stark brechenden Flüssigkeit verdichten. Von Wasser wird das Ammoniak in grosser Menge aufgenommen. 1 Raumtheil Wasser löst bei 0^0 und 760 mm Druck 1050 Raumtheile Ammoniakgas.

Lässt man durch Ammoniakgas anhaltend elektrische Funken schlagen, so zerlegt sich das Gas in Stickstoff und Wasserstoff, indem sich der ursprüngliche Gasraumtheil verdoppelt.

Nähert man dem Ammoniakgas einen mit einem Salzsäuretropfen benetzten Glasstab, so bildet sich ein weisser Nebel (Ammoniumchlorid).

Das Ammoniak geht mit Säuren krystallisirbare Salze ein; dieselben entstehen durch Addition, indem der dreiwerthige Stickstoff des Ammoniaks in den fünfwerthigen Zustand übergeht:

$$\underbrace{\overset{III}{N}\begin{cases}-H\\-H\\-H\end{cases}}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\|\\Cl\end{matrix}}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}} = \underbrace{\overset{V}{N}\begin{cases}-H\\-H\\-H\\-H\\-Cl\end{cases}}_{NH_4Cl\ \text{Ammoniumchlorid}}$$

Die Gruppe NH_4 ist einwerthig und übernimmt in ihren Verbindungen mit Säureresten die Rolle eines einwerthigen Metalls. Sie führt den Namen „Ammonium"; ihre Salze heissen „Ammoniumsalze" (s. später!).

Auf Zusatz starker Basen zu den Ammoniumsalzen werden

letztere — besonders leicht beim Erwärmen — zerlegt, und Ammoniak entweicht gasförmig.

Hydroxylamin, NH_2OH, kann als ein Ammoniak aufgefasst werden, in welchem 1 Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Der Körper bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die meisten Stickstoffoxyde und pflegt durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther dargestellt zu werden.

Die Lösung der freien Base ist eine alkalisch reagirende Flüssigkeit mit stark reducirenden Eigenschaften. Das salzsaure Salz, Hydroxylaminum hydrochloricum, $NH_2OH.HCl$, welches farblose Krystalle bildet, ist als Antisepticum medicinisch verwendet worden.

Stickstoffwasserstoffsäure,

$$N_3H \text{ oder } \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \rangle N - H,$$

bildet einen auf das heftigste explodirenden Körper, dessen Darstellung daher mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Die Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, d. h. das Wasserstoffatom lässt sich durch Metalle ersetzen. Es sind das Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Silbersalz dargestellt worden. Das Natriumsalz erhält man auf gefahrlose Weise, indem man auf das aus metallischem Natrium und Ammoniak gebildete Natriumamid

$$\underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{Na}_{\text{Natrium}} = \underbrace{NH_2Na}_{\text{Natriumamid}} + \underbrace{H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Stickstoffoxydul einwirken lässt:

$$\underbrace{2NH_2Na}_{\text{Natriumamid}} + \underbrace{N_2O}_{\text{Stickstoffoxydul}} = \underbrace{N_3Na}_{\text{Stickstoffnatrium}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen.

Die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit dem Stickstoff (NCl_3, NBr_3 und NJ_3) sind heftig explodirende Körper.

Die ersteren beiden sind von ölartiger Beschaffenheit, der Jodstickstoff ein schwarzes Pulver. Man versetzt eine concentrirte alkoholische Jodlösung mit wässerigem Ammoniak, wäscht den gefällten Jodstickstoff auf einem Filter mit Wasser aus und zerreisst das noch feuchte Filter sodann in kleine Stücke (im feuchten Zustand ist der Körper ungefährlich). Sind dieselben lufttrocken geworden, so genügt die Berührung mit einer Federfahne, um eine heftige Explosion zu veranlassen. (Vorsicht bei der Darstellung!)

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff.

Der Stickstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:	
$\overset{II}{N_2}O$ oder $N \equiv N > O$	Stickstoffoxydul (Stickoxydul).	——	
N_2O_2	Stickstoffoxyd*) (Stickoxyd).	——	
$\overset{III}{N_2}O_3$ oder $\begin{matrix} N=O \\ \quad > O \\ N=O \end{matrix}$	Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäure-anhydrid).	HNO_2 oder $N\begin{matrix}=O \\ -OH\end{matrix}$	Salpetrige Säure.
N_2O_4 oder $\begin{matrix} \overset{V}{N}\begin{matrix}=O \\ =O\end{matrix} \\ \quad > O \\ \overset{III}{N}=O \end{matrix}$	Stickstofftetroxyd (Salpetrig-Salpetersäureanhydrid, Untersalpetersäure).	——	
$\overset{V}{N_2}O_5$ oder $\begin{matrix} N\begin{matrix}=O \\ =O\end{matrix} \\ \quad > O \\ N\begin{matrix}=O \\ =O\end{matrix} \end{matrix}$	Stickstoffpentoxyd (Salpetersäure-anhydrid).	HNO_3 oder $N\begin{matrix}=O \\ =O \\ -OH\end{matrix}$	Salpetersäure.

Stickstoffoxydul, Stickstoffmonoxyd, N_2O, entsteht durch Reduktion höherer Oxyde des Stickstoffs und wird praktisch dargestellt durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, welches in Stickstoffoxydul und Wasser zerfällt:

$$\underbrace{NH_4.NO_3}_{\text{Ammoniumnitrat}} = \underbrace{N_2O}_{\text{Stickstoffoxydul}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Stickstoffoxydul bildet ein farbloses, schwach süsslich riechendes und schmeckendes Gas, welches durch Abkühlung auf -88^0 oder durch einen Druck von 30 Atmosphären bei 0^0 sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten lässt. Wird das Gas in kleiner Menge eingeathmet, so verursacht es einen Rausch, weshalb der Körper auch Lust- oder Lachgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, erzeugt es einen bewusst- und gefühllosen Zustand und wird deshalb bei kleineren Operationen, besonders bei schmerzhaften Zahnoperationen in Gebrauch gezogen.

Stickstoffoxyd, NO, entsteht als Reduktionsstoff der Salpetersäure beim Auflösen von Schwermetallen in derselben:

$$\underbrace{3Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{4HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3AgNO_3}_{\text{Silbernitrat}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Es ist ein farbloses, durch hohen Druck und hohe Kälte verdichtbares Gas,

*) Die Molekularformel für das Stickstoffoxyd wird allgemein als NO bezeichnet, für welches die Konstitution einer ungesättigten Verbindung $-\overset{III}{N}=O$ angenommen wird. Der Uebersichtlichkeit halber ist die Formel in obiger Zusammenstellung verdoppelt.

das sich an der Luft schnell zu Stickstofftetroxyd oxydirt. Eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol löst das Stickstoffoxyd mit braunrother Farbe; beim Erwärmen entweicht das Gas wieder.

Stickstofftrioxyd, N_2O_3, entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von 4 Raumtheilen Stickstoffoxyd und 1 Raumtheil Sauerstoff durch ein stark abgekühltes Rohr und wird praktisch dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit concentrirter Salpetersäure. Tiefblaue Flüssigkeit. Das von dem Stickstofftrioxyd sich ableitende Hydrat, die salpetrige Säure, ist in reinem Zustande nicht bekannt, nur in wässeriger Lösung und in ihren Salzen, den Nitriten. Letztere entstehen durch Erhitzen der salpetersauren Salze:

$$\underbrace{KNO_3}_{\text{Kaliumnitrat}} = \underbrace{KNO_2}_{\text{Kaliumnitrit}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Stickstofftetroxyd*), N_2O_4, entsteht beim Erhitzen von Bleinitrat:

$$\underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} = \underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Stickstoff-tetroxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}}$$

und Verdichten der Dämpfe in einem U-förmigen Rohre durch eine Kältemischung. Flüssigkeit, die bei -9^0 zu farblosen Krystallen erstarrt. Schon wenig über 0^0 beginnt sich die farblose Flüssigkeit unter Zersetzung gelb zu färben; bei höherer Temperatur geht sie in rothbraunen Dampf über.

Vermischt man flüssiges Stickstofftetroxyd mit wenig Wasser, so färbt es sich grün, indem sich blaues Stickstofftrioxyd und Salpetersäure bilden:

$$\underbrace{2N_2O_4}_{\text{Stickstoff-tetroxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{N_2O_3}_{\text{Stickstofftrioxyd}} + \underbrace{2HNO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Bei Zusatz von mehr Wasser entsteht eine farblose Mischung von salpetriger Säure und Salpetersäure:

$$\underbrace{2N_2O_4}_{\text{Stickstofftetroxyd}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} + \underbrace{2HNO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, entsteht beim Ueberleiten von Chlor über trockenes, bis 100^0 erhitztes Silbernitrat:

$$\underbrace{2AgNO_3}_{\text{Silbernitrat}} + \underbrace{2Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{2AgCl}_{\text{Silberchlorid}} + \underbrace{N_2O_5}_{\text{Stickstoff-pentoxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}}$$

*) Das Stickstofftetroxyd müsste zufolge der Dampfdichtebestimmung als Stickstoffdioxyd NO_2 $\left(\overset{\text{Konstitution}}{-\overset{V}{N}{=O \atop =O}}\right)$ bezeichnet werden, doch entscheidet man sich auf Grund seines Zerfalles in salpetrige und Salpetersäure beim Zusatz von Wasser für die Formel N_2O_4.

oder durch Destillation eines Gemisches von wasserfreier Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid:

$$\underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{P_2O_5}_{\text{Phosphorsäure-anhydrid}} = \underbrace{N_2O_5}_{\text{Stickstoffpentoxyd}} + \underbrace{2\,HPO_3}_{\text{Metaphosphorsäure.}}$$

Farblose, rhombische Säulen, die schon beim Aufbewahren sich unter Explosion in Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zersetzen.

Salpetersäure. Acidum nitricum, HNO_3. Die Salpetersäure findet sich in der Natur nur in Form von Salzen, den Nitraten. Dieselben führen den Namen Salpeter*). Man unterscheidet zwischen Natron- oder Chilisalpeter (salpetersaures Natrium, Natriumnitrat, in grossen Lagern in Chile vorkommend), Kalisalpeter (salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat) und dem in der Nähe von Aborten an den Wänden auskrystallisirenden Kalksalpeter (Mauersalpeter, salpetersaures Calcium, Calciumnitrat).

Zur Darstellung der Salpetersäure dienen entweder Kalium- oder Natriumnitrat, welche mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen werden. Je nach der Reinheit der angewendeten Rohstoffe erhält man die nach ihrem Reinheitsgrad verschieden bezeichneten Handelssäuren (rohe Salpetersäure, reine Salpetersäure); je nach dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Körper (Schwefelsäure und Salpeter) werden gewöhnliche oder rauchende Salpetersäure gebildet.

Lässt man auf 1 Molekül Kalium- oder Natriumnitrat 1 Molekül Schwefelsäure einwirken:

$$\underbrace{NaNO_3}_{\text{Natriumnitrat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{NaHSO_4}_{\text{Natriumdisulfat}} + \underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure}}$$

so hinterbleibt Natriumdisulfat, während Salpetersäure entweicht. Dieser Vorgang vollzieht sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur (gegen 150°).

Verwendet man hingegen auf 2 Moleküle Salpeter nur 1 Molekül Schwefelsäure, so wird zunächst, wie in dem ersten Falle, die Bildung von Natriumdisulfat und das Entweichen von 1 Molekül Salpetersäure erfolgen, hierauf aber das entstandene Natriumdisulfat auf das zweite noch nicht angegriffene Molekül Natriumnitrat einwirken:

$$\underbrace{NaNO_3}_{\text{Natriumnitrat}} + \underbrace{NaHSO_4}_{\text{Natriumdisulfat}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

*) Abgeleitet von Sal petrae wegen des Vorkommens in porösen alkalireichen Gebirgs- und Erdschichten.

Die Zerlegung des Natriumnitrats durch das Natriumdisulfat findet erst zwischen 200° und 300° statt, bei welcher Temperatur die sich entwickelnde Salpetersäure bereits eine Zersetzung erleidet, indem Wasser, Untersalpetersäure und Sauerstoff entstehen:

$$\underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Man erhält daher ein Gemisch von Salpetersäure und Untersalpetersäure. Aus einem solchen besteht die rauchende Salpetersäure des Handels.

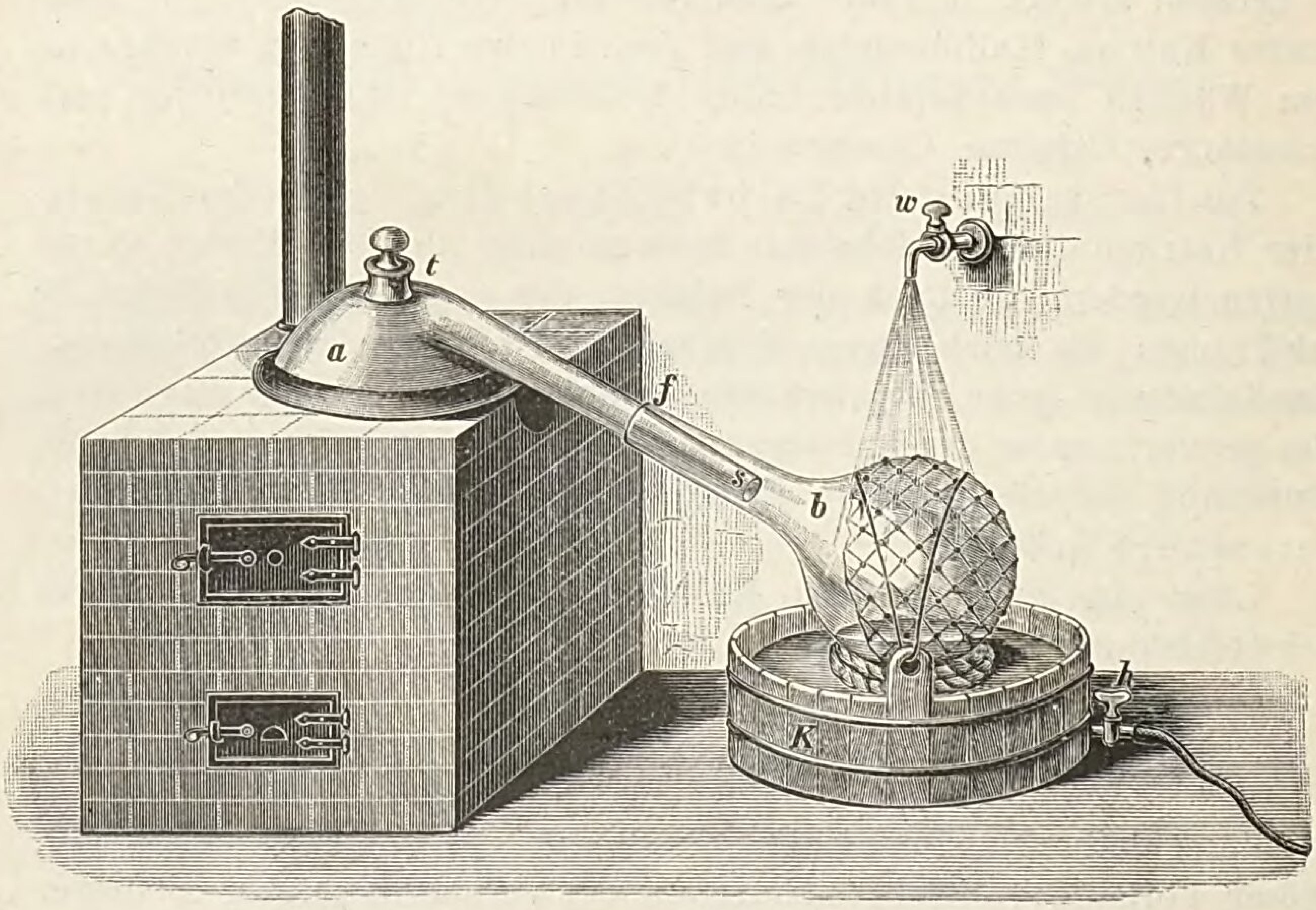


Fig. 29. Vorrichtung zur Destillation von Salpetersäure.

Darstellung von reiner Salpetersäure. Man giebt in die in ein Sandbad eingesetzte Retorte a (Fig. 29) gepulvertes, gereinigtes Kaliumnitrat, legt den Rundkolben b vor, so dass der Retortenschnabel s bis nahe zur beginnenden Wölbung der Vorlage b reicht und lässt durch den Tubus t eine dem Kaliumnitrat gleiche Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure mittels eines langröhrigen Trichters einfliessen. Die Retorte darf nur zur Hälfte gefüllt sein.

Da auf 1 Mol. Kaliumnitrat 1 Mol. Schwefelsäure genommen werden soll und die englische Schwefelsäure des Handels gegen 92 Proc. H_2SO_4 enthält, so entsprechen zufolge den stöchiometrischen Verhältnissen zwischen

Kaliumnitrat und Schwefelsäure
$\underbrace{KNO_3}_{101}$ $\underbrace{H_2SO_4}_{98}$

gleiche Gewichtstheile beider Körper nahezu der theoretischen Forderung.

Ueber die in dem Kühlkübel K auf einem Strohkranze ruhende Vorlage b ist ein weitmaschiges Netz gezogen, auf welches aus der Wasserleitung w das Kühlwasser auffliesst und durch den Hahn h wieder abläuft.

Man beginnt langsam zu feuern. Zu Anfang der Destillation entwickeln sich, da der Salpeter selten frei von Kaliumchlorid ist, braunrothe Dämpfe, welche aus Chlor und Untersalpetersäure bestehen. Diese Dämpfe dringen zum Theil aus der Fuge f hervor, zum Theil werden sie von dem gegen 150° übergehenden Destillat gelöst.

Man füllt nach beendigter Destillation die in der Vorlage befindliche gelbliche Flüssigkeit in eine andere Retorte, setzt diese in ein Sandbad, legt abermals eine Vorlage vor und erhitzt so lange, bis das übergehende Destillat farblos wird und auf Chlor nicht mehr reagirt (nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr giebt). Hierauf verdünnt man die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit destillirtem Wasser auf das gewünschte specifische Gewicht der Salpetersäure.

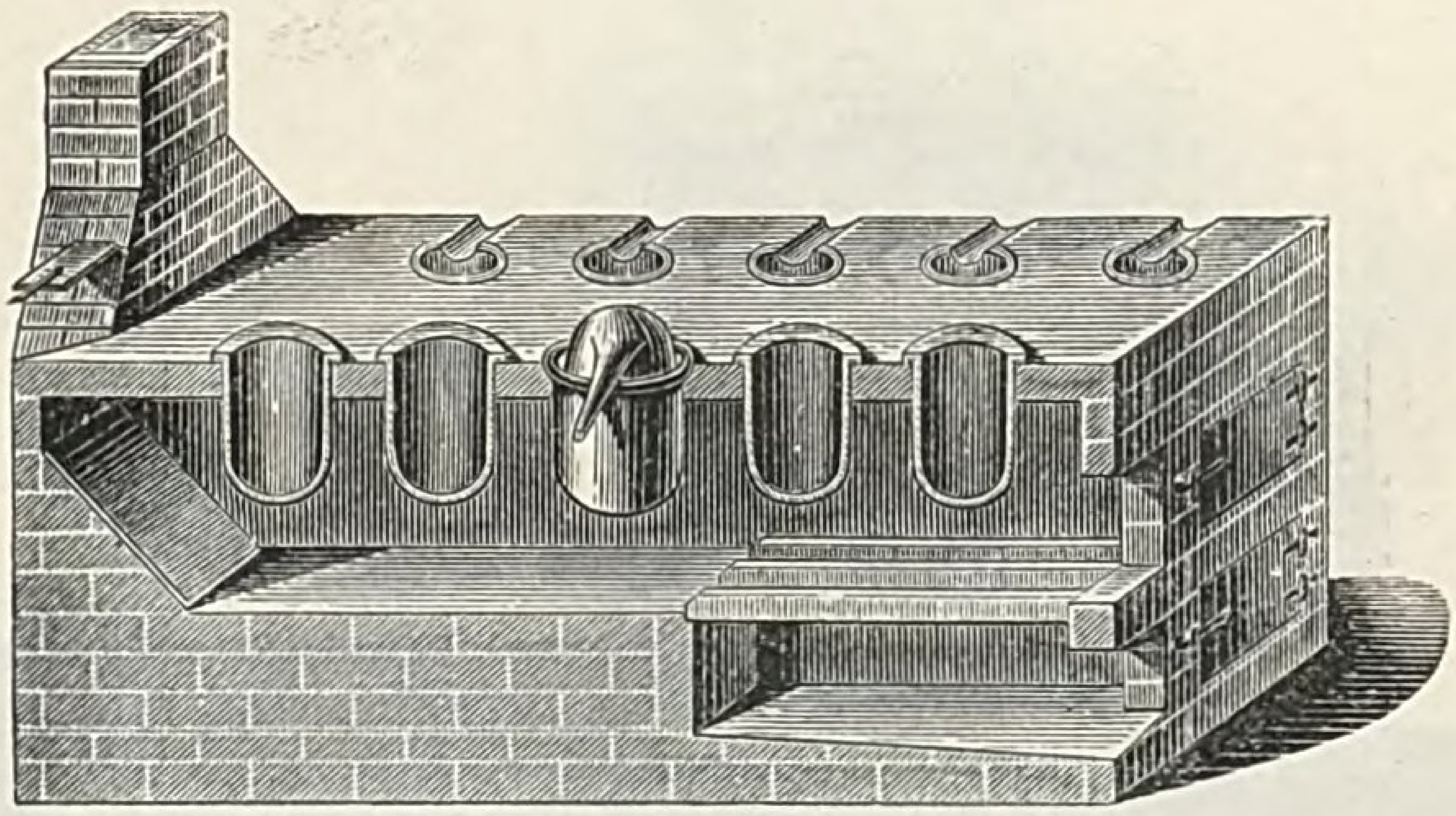


Fig. 30. Galeerenofen zur Darstellung von roher Salpetersäure.

Sollte die Säure in Folge eines geringen Gehaltes an Untersalpetersäure noch eine gelbliche Färbung haben, so bringt man die Flüssigkeit in einen Kolben, setzt diesen derartig in ein Sandbad, dass der Hals geneigt ist, wodurch ein Abfliessen der Gase befördert wird, und erhitzt auf 110°, bis die Säure farblos geworden ist.

Verwendet man an Stelle des Kaliumnitrats das billigere, gereinigte Natriumnitrat, so fügt man zu 100 Th. des letzteren 125 Th. englischer Schwefelsäure hinzu und verfährt im Uebrigen wie oben.

Die reine Salpetersäure des Deutschen Arzneibuches bildet eine klare, farblose, in der Wärme völlig flüchtige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3).

Darstellung von roher Salpetersäure. Die Darstellung wird meist in Schwefelsäurefabriken vorgenommen, indem man die rohe Schwefelsäure (Pfannensäure) auf Chilisalpeter einwirken lässt. Die Destillation wird entweder aus gläsernen oder häufiger aus gusseisernen Retorten bewirkt. In ersterem Falle befinden sich eine grössere Anzahl solcher Retorten in eiserne Kapellen eingesetzt, welche zu einem sog. „Galeerenofen“ (Fig. 30) vereinigt sind und gleichzeitig geheizt werden können. Mit den Retorten verbindet man in der Regel aus Thon gefertigte Vorlagen, wie sie Fig. 31 veranschaulicht.

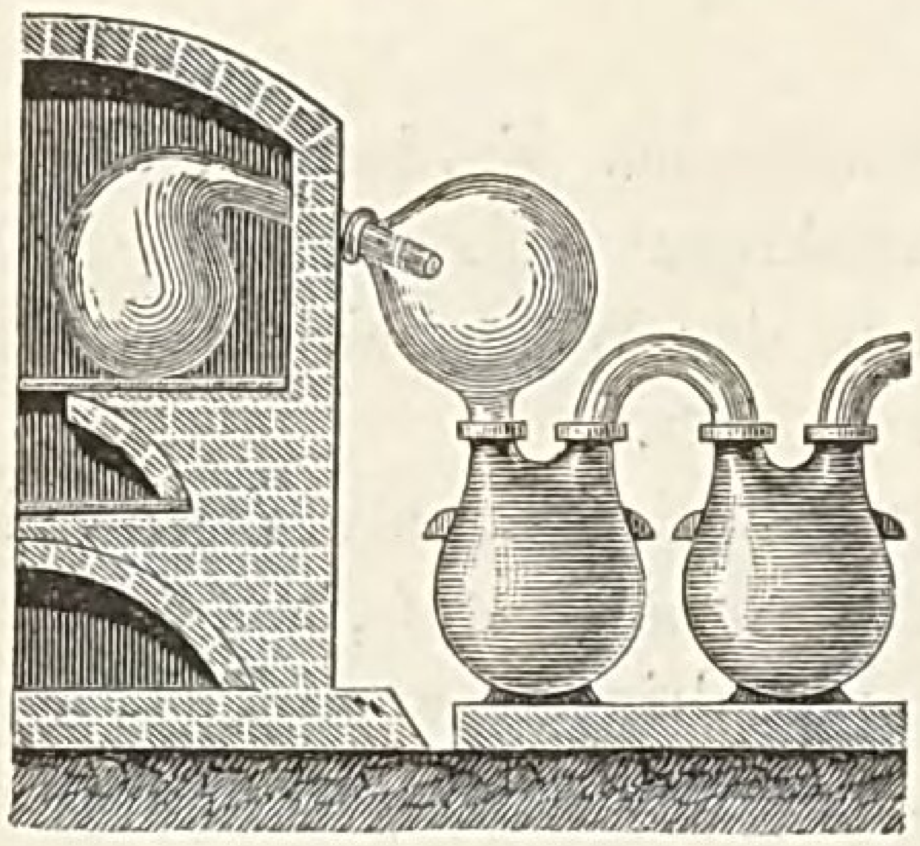


Fig. 31. Vorlagen für die Destillation roher Salpetersäure.

Ein zur Destillation von roher Salpetersäure benutzter gusseiserner Blasenapparat ist in Fig. 32 abgebildet.

Die Blase A wird von der Flamme ganz umgeben. Die Rauchgase ziehen durch den Gang n ab, können aber auch durch Heraufziehen des Schiebers in den Kanal o geleitet werden und dienen hier zum Anwärmen der als Vorlagen benutzten thönernen Woulf'schen Flaschen C und E, welche durch den gläsernen Vorstoss B mit der Blase A in Verbindung stehen.

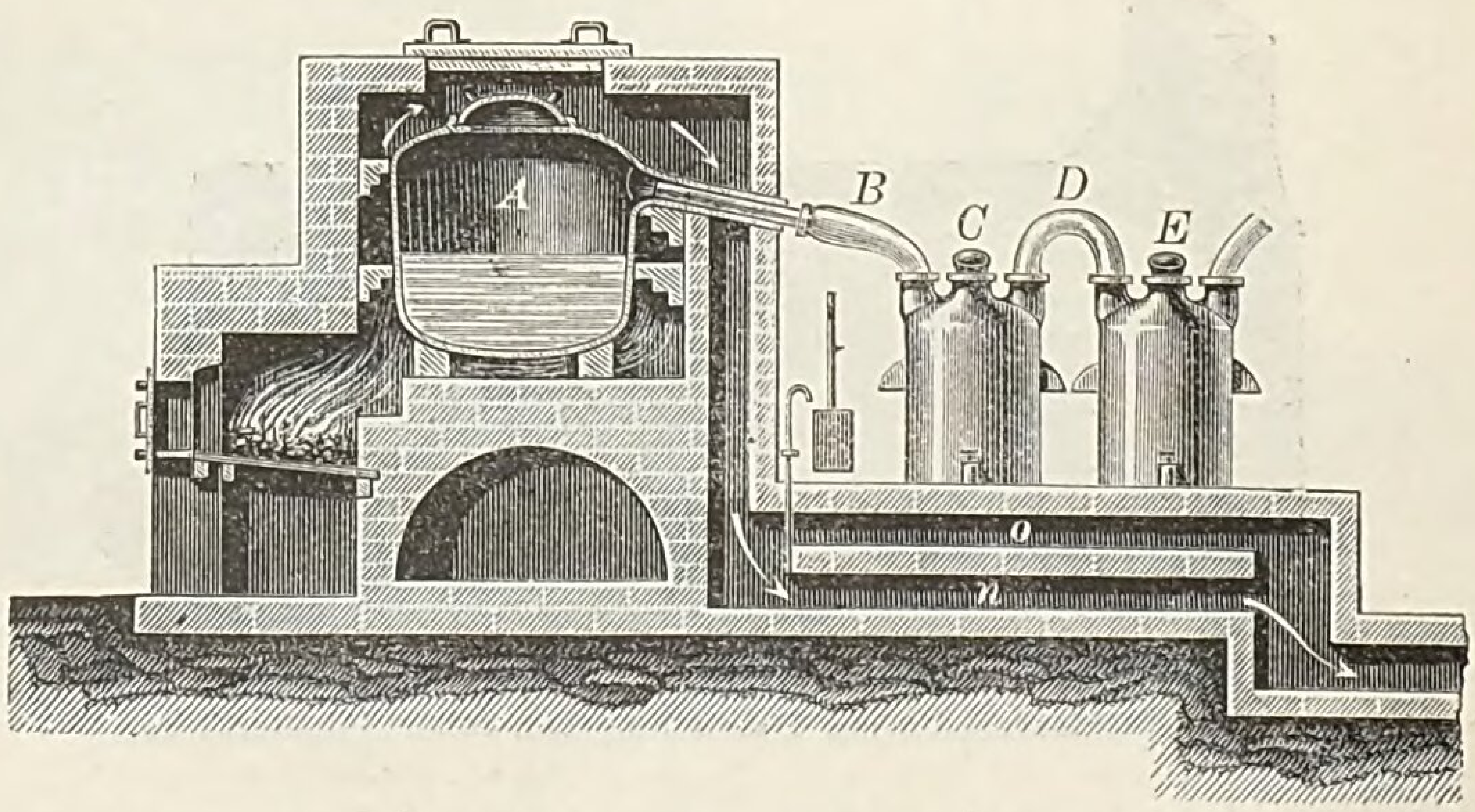


Fig. 32. Eiserner Blasenapparat zur Darstellung roher Salpetersäure.

Die rohe Salpetersäure bildet eine klare, meist gelblich gefärbte, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,38 bis 1,40 (= 61 Proc. HNO_3). Sie ist verunreinigt mit kleinen Mengen Untersalpetersäure, Chlor, Schwefelsäure, häufig auch Jod und Jodsäure, welche letzteren dem unreinen Chilisalpeter entstammen.

Die rohe Salpetersäure führt ausser den Namen Aqua fortis, Spiritus nitri acidus, auch die Bezeichnung Scheidewasser

wegen ihres Verhaltens den Metallen gegenüber, von denen einige gelöst werden (z. B. Silber), andere nicht (z. B. Gold).

Darstellung von rauchender Salpetersäure. Man füllt die Retorte a (Fig. 29) zur Hälfte mit gepulvertem, gereinigtem Kalisalpeter und versieht sie mit der Vorlage b (Fig. 33), welche einen Tubus e und in diesem die Ableitungsröhre d trägt. Letztere mündet in einen Schornstein oder führt die abziehenden Gase in Wasser oder verdünnte Natronlauge.

Man giesst durch ein Trichterrohr die Hälfte Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure vom Kaliumnitrat auf letzteres und beginnt zu erhitzen. Etwa die Hälfte der zu erwartenden Salpetersäure geht nur wenig gefärbt über; sobald aber das entstandene Kaliumdisulfat bei höheren Hitzegraden auf das noch

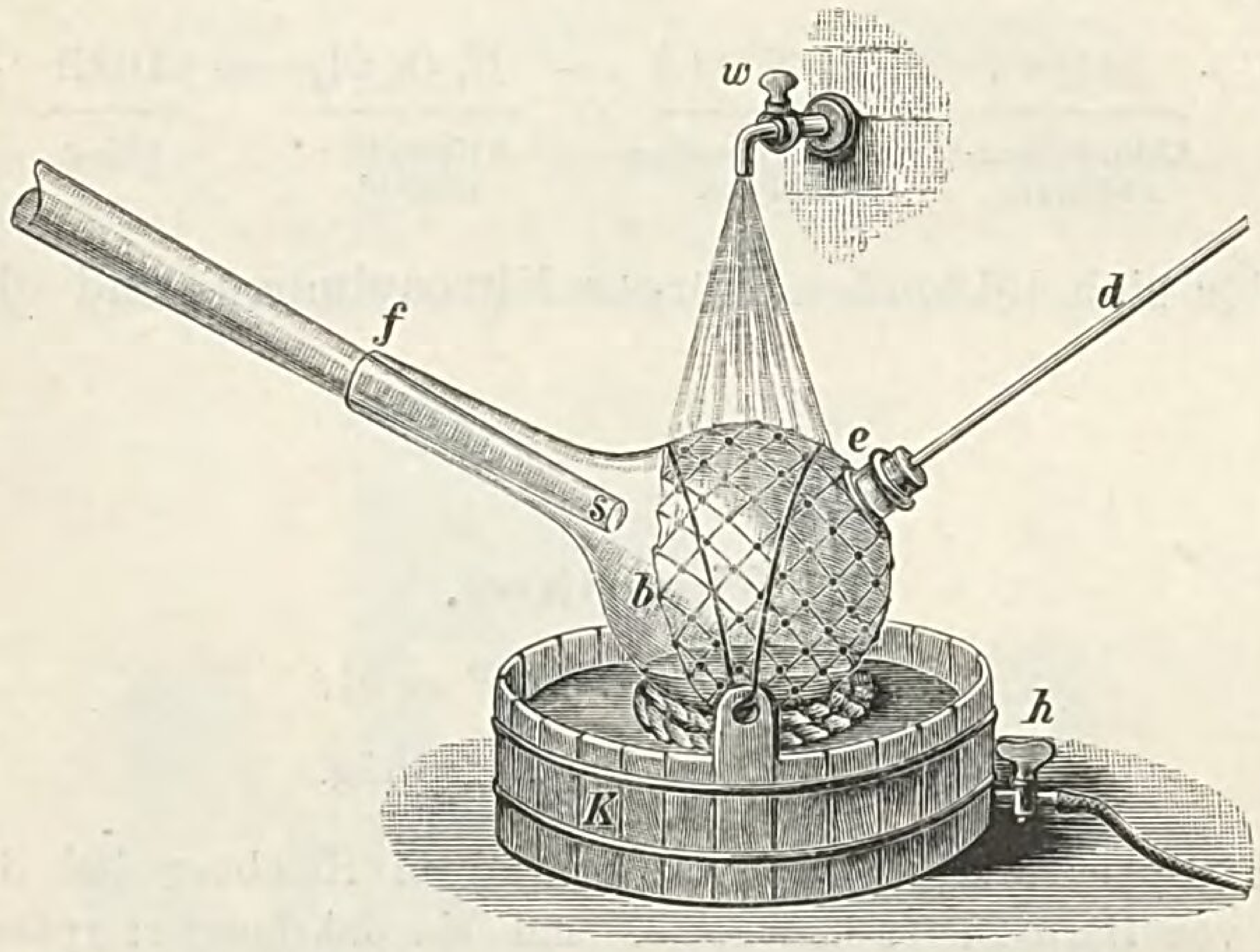


Fig. 33. Vorlage für die Darstellung rauchender Salpetersäure.

unangegriffene zweite Molekül Kaliumnitrat einwirkt, entwickeln sich dunkelbraune Dämpfe von Untersalpetersäure, deren Hauptmenge sich in der Vorlage verdichtet, während ein kleiner Theil nebst freiem Sauerstoff durch das Rohr d abzieht. Die Vorlage muss gut, am besten durch Eiswasser, gekühlt werden. Die Destillation kann als beendigt angesehen werden, wenn der Inhalt der Retorte sich von den braunen Dämpfen entleert.

Die rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans, Acidum nitroso-nitricum, Spiritus Nitri fumans, bildet eine klare, rothbraune Flüssigkeit, welche erstickende, gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spec. Gew. 1,45 bis 1,50. Die rauchende Salpetersäure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele organische Körper, zuweilen unter Feuererscheinung ein. Bei ihrer Anwendung als Aetzmittel (z. B. auf Warzen) ist Vorsicht geboten. Sie färbt thierische Haut augenblicklich gelb.

Königswasser, Aqua regis, so genannt, weil diese Flüssigkeit den König der Metalle, das Gold (auch Platin), zu lösen vermag,

ist ein Gemisch aus 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure. Zwei Moleküle Salpetersäure und 6 Moleküle Chlorwasserstoffsäure reagiren in der Weise aufeinander, dass neben Stickstoffoxyd freies Chlor entsteht, welches dann seine lösende Wirkung auf die Metalle ausübt:

$$\underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}} = \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor}}$$

Man erklärt die lösende Wirkung auch durch die nach der Gleichung:

$$\underbrace{6\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{18\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoffsäure}} = \underbrace{4\,NOCl}_{\text{Nitrosylmonochlorid}} + \underbrace{N_2O_2Cl_4}_{\text{Nitrosyldichlorid}} + \underbrace{10\,Cl}_{\text{Chlor}} + \underbrace{12\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

neben Chlor sich bildenden Körper Nitrosylmono- und -dichlorid.

Phosphor.

Phosphorus*). $P = 31$.

Drei- und fünfwerthig.

Der Phosphor wurde 1669 von Brand in Hamburg bei der trockenen Destillation von Harn zuerst beobachtet und ein Jahrhundert später von Gahn in den Knochen aufgefunden.

Vorkommen. Der Phosphor kommt in der Natur weit verbreitet vor in Form phosphorsaurer Salze, namentlich als Calciumsalz, aus welchem die Mineralien Phosphorit, Apatit und Osteolith im Wesentlichen bestehen. Durch Verwitterung dieser und anderer, Calciumphosphat enthaltender, Mineralien gelangen die Phosphate in die Ackerkrume, aus welcher sie von den Pflanzen aufgenommen werden und zur Bildung zusammengesetzter anorganischer und organischer Verbindungen dienen. Das Knochengerüst der Thiere besteht ebenfalls zum grossen Theil aus Calciumphosphat.

Darstellung. Man benutzt zur Darstellung des Phosphors die Knochen, die man, nachdem sie von Fett und Leim befreit sind, weiss brennt, pulvert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Man erhält hierbei eine Lösung von saurem Calciumphosphat:

*) Abgeleitet von φῶς (phos), Licht und φόρος (phoros) Träger — der Phosphor leuchtet im Dunkeln.

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\text{Calciumphosphat}} + \underbrace{2H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{saures Calciumphosphat (primäres Calciumphosphat*)}} + \underbrace{2CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat (Gyps).}}$$

Nachdem der Gyps sich abgesetzt hat, verdampft man die von letzterem getrennte klare Flüssigkeit zur Trockene und erhitzt bis zur schwachen Rothgluth, worauf das primäre Calciumphosphat unter Wasserverlust in Calciummetaphosphat übergeht:

$$\underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{primäres Calciumphosphat}} = \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{Ca(PO_3)_2}_{\text{Calciummetaphosphat.}}$$

Letzteres wird mit Kohle vermischt und in Retorten aus feuerfestem Thon bei Weissgluth der Destillation unterworfen. Die Kohle entzieht der Phosphorsäure grösstentheils den Sauerstoff und ver-

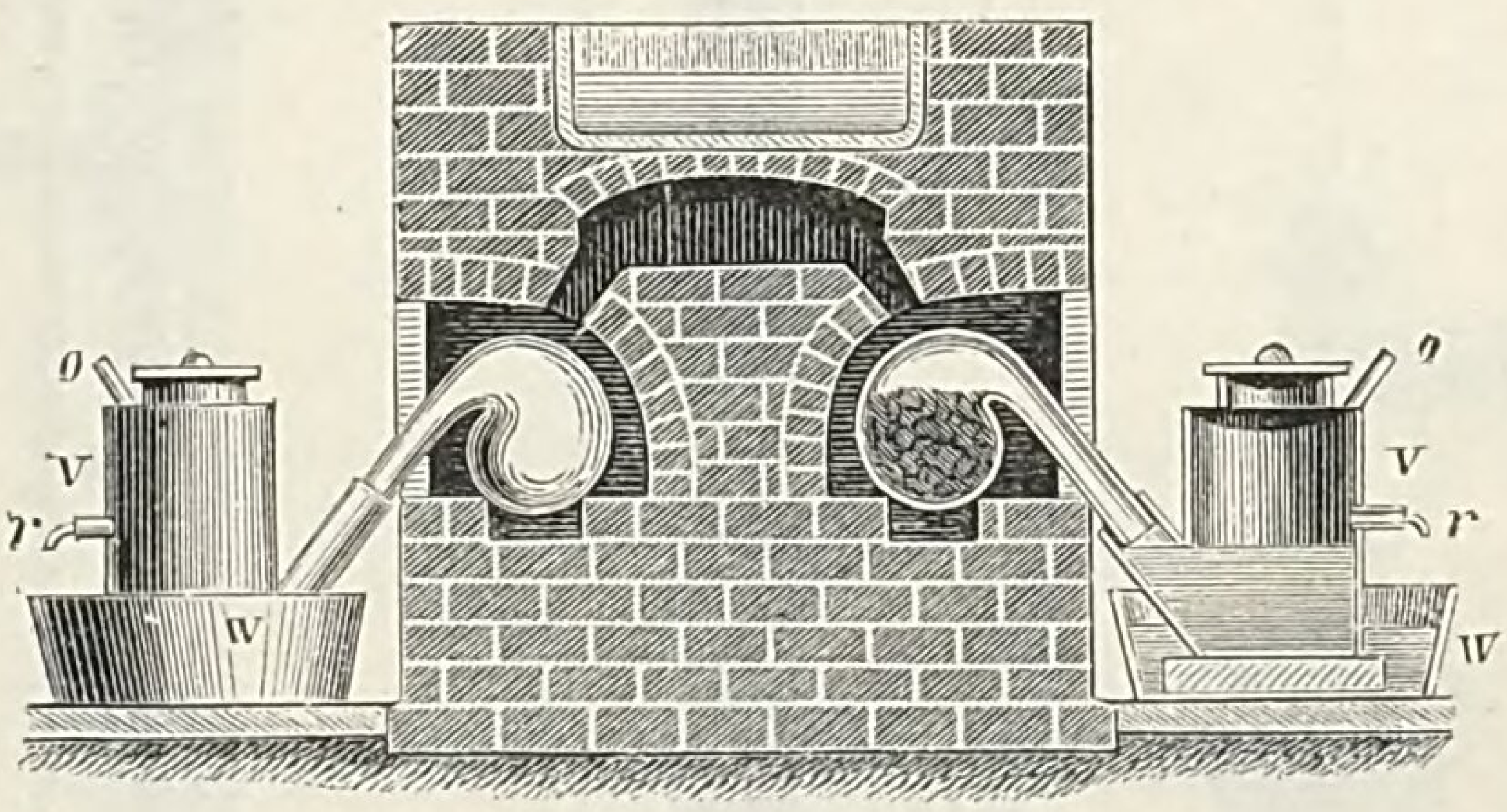


Fig. 34. Destillation von Phosphor.

bindet sich damit zu Kohlenoxyd, welches in die Luft entweicht, während der dampfförmig übergehende Phosphor sich in den Vorlagen unter Wasser verdichtet (Fig. 34).

$$\underbrace{3Ca(PO_3)_2}_{\text{Calciummetaphosphat}} + \underbrace{10C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\text{tertiäres Calciumphosphat}} + \underbrace{10CO}_{\text{Kohlenoxyd}} + \underbrace{4P}_{\text{Phosphor.}}$$

Zur Reinigung wird der so gewonnene Phosphor nochmals aus gusseisernen Retorten destillirt und nach dem Schmelzen unter Wasser und Pressen durch Leder in Stangen gegossen.

*) Primär deshalb genannt, weil von den drei ersetzbaren Hydroxylwasserstoffatomen der Phosphorsäure $P\begin{cases} =O \\ -OH \\ -OH \\ -OH \end{cases}$ nur ein Wasserstoffatom ersetzt ist.

Eigenschaften. Der nach dem soeben beschriebenen Verfahren erhaltene Phosphor heisst auch gewöhnlicher oder gelber Phosphor und bildet einen gelblichweissen, wachsglänzenden, durchscheinenden Körper, welcher bei mittlerer Temperatur sich mit einem Messer schneiden lässt. Er schmilzt bei 44° und siedet bei

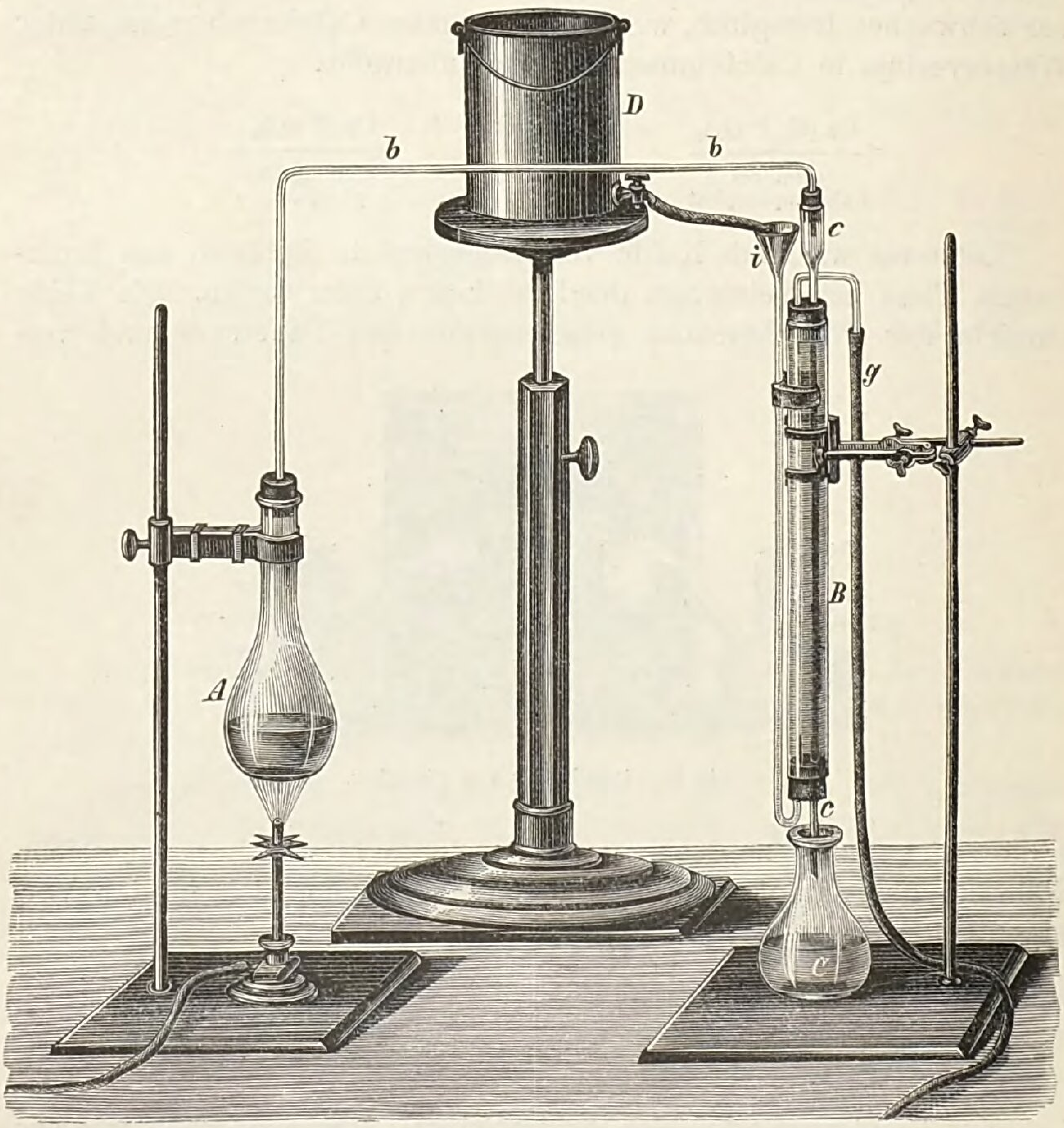


Fig. 35. Mitscherlich'scher Apparat zum Nachweis von Phosphor.

290°. Im Dunkeln leuchtet er und entzündet sich schon beim Erwärmen an der Luft bis auf 60°. Das entstehende Oxydationsprodukt ist Phosphorsäureanhydrid P_2O_5. Mit Wasserdämpfen lässt er sich verflüchtigen, worauf Mitscherlich ein Verfahren zum Nachweise des Phosphors gegründet hat. Ein solcher Nachweis wird zuweilen vom Gerichtschemiker gefordert, denn Vergiftungen mit

Phosphor (Phosphorzündhölzchen) gehören nicht zu den Seltenheiten.

Phosphornachweis im Mitscherlich'schen Apparat (Fig. 35). Man giebt den zu untersuchenden Körper, mit Wasser verdünnt und mit etwa Weinsäure sauer gemacht, in den Kolben A und erhitzt zum Kochen. Ist das Zimmer verdunkelt, so bemerkt man bei Vorhandensein von Phosphor zufolge der theilweisen Oxydation des Phosphors zu phosphoriger Säure ein deutliches Leuchten, besonders an der Stelle, wo der Phosphordampf in die Kühlröhre eintritt. In dem in die Flasche C übergehenden Destillat lässt sich phosphorige Säure nachweisen, und, falls die vorhandene Phosphormenge nicht zu gering war, finden sich auch Phosphorkügelchen vor.

Der Phosphor ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, fetten und ätherischen Oelen, und wird leicht aufgenommen von Schwefelkohlenstoff. Man bewahrt den Phosphor unter Wasser auf.

Erhitzt man den gewöhnlichen Phosphor bei Luftabschluss oder in einer Kohlensäureatmosphäre auf 240 bis 250°, so färbt er sich allmählich roth und verwandelt sich in die ungiftige, amorphe Form, den rothen Phosphor, welcher im Dunkeln nicht leuchtet, sich an der Luft nicht verändert und von Schwefelkohlenstoff nicht gelöst wird. Erhitzt man den rothen Phosphor bis gegen 260°, so entzündet er sich; bei Luftabschluss über diese Temperatur erhitzt, geht er in die gewöhnliche Form des Phosphors zurück.

Das Bestehen einer schwarzen oder metallischen Form des Phosphors, welche sich beim Erhitzen des gewöhnlichen in luftfreien Röhren auf 500° und darüber hinaus bilden soll, hat sich als irrthümlich erwiesen; die Schwärzung rührt von einem Gehalt an Arsen her.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Von Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff sind drei bekannt, von denen die der Formel PH_3 entsprechende gasförmig, P_2H_4 flüssig und P_4H_2 fest ist. Bei der Darstellung von Phosphorwasserstoff werden in der Regel alle drei Formen gebildet.

Kocht man Phosphor mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd in der Kochflasche a (Fig. 36), so entwickelt sich ein Gas, welches im Wesentlichen aus PH_3 besteht:

$$\underbrace{4P}_{\text{Phosphor}} + \underbrace{3KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{PH_3}_{\text{Gasförmiger Phosphorwasserstoff}} + \underbrace{3KH_2PO_2}_{\text{Unterphosphorigsaures Kalium.}}$$

Jede Gasblase, die aus Wasser in die Luft tritt, entzündet sich zufolge eines kleinen Gehaltes an der selbstentzündlichen Verbindung P_2H_4 und verbrennt zu Phosphorsäure (weisse Nebelringe bildend). Wird das Gasgemenge durch eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, so verdichtet sich in derselben der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4, und das nunmehr entweichende Gas (PH_3) ist nicht mehr selbstentzündlich.

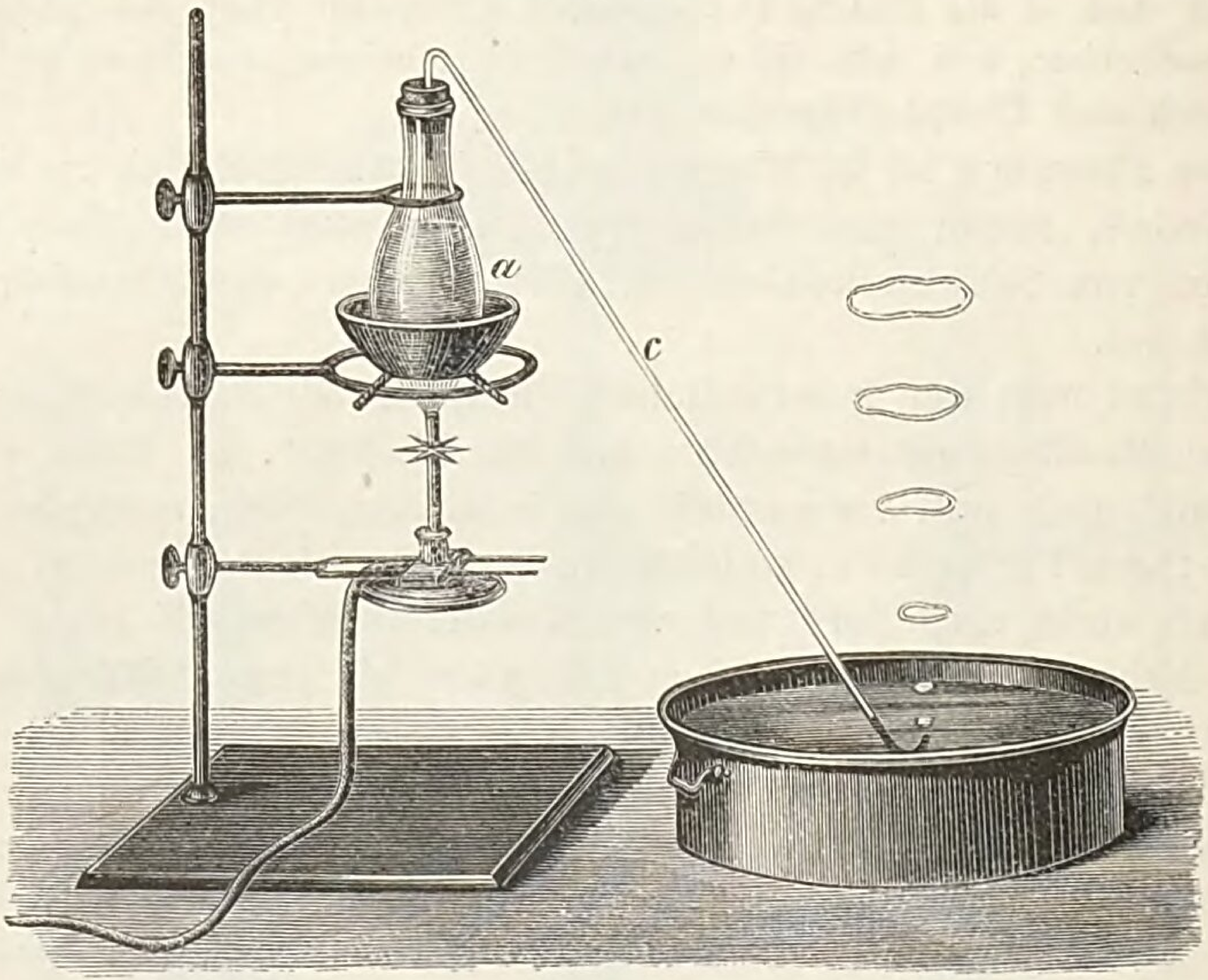


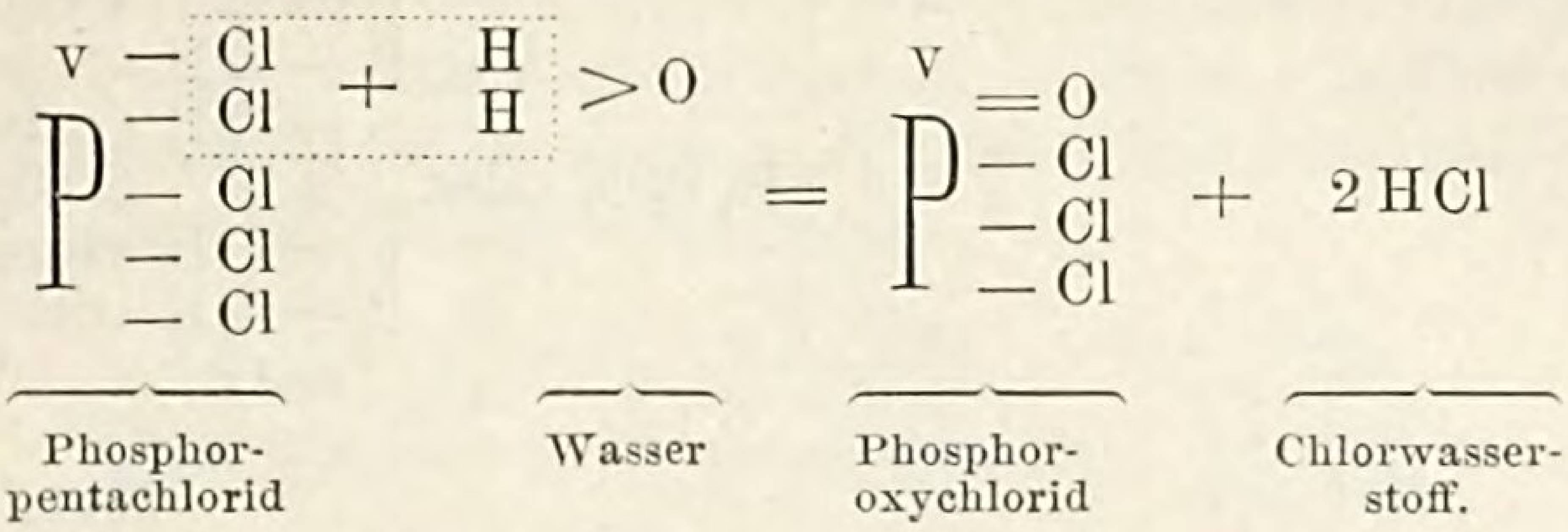
Fig. 36. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorwasserstoff.

Verbindungen des Phosphors mit den Halogenen.

Unter diesen sind die Verbindungen des Phosphors mit dem Chlor, das Phosphortrichlorid, PCl_3, und das Phosphorpentachlorid, PCl_5, von Wichtigkeit.

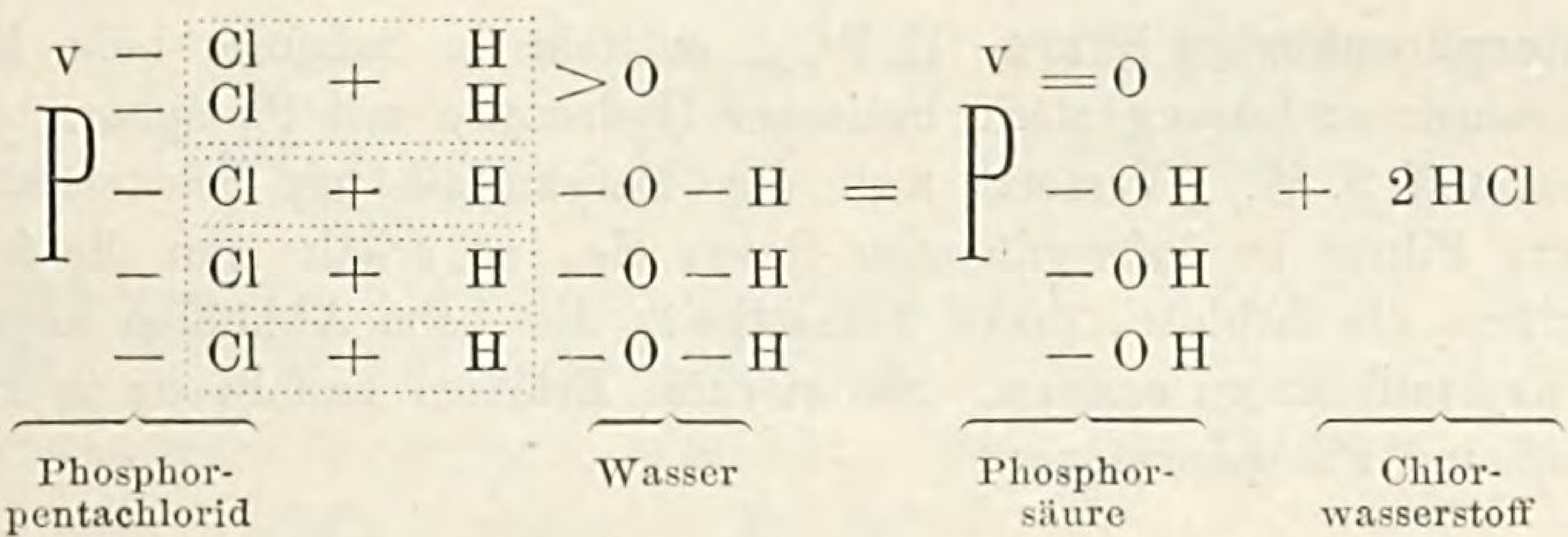
Leitet man Chlor über Phosphor, welcher in einer Retorte gelinde erwärmt wird, so destillirt eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei 78° siedende Flüssigkeit, das Phosphortrichlorid. Wird dieses mit überschüssigem Chlor behandelt, so bildet sich ein fester, gelblichweisser, krystallinischer, an der Luft rauchender und bei 148° schmelzender Körper, das Phosphorpentachlorid.

Bei Einwirkung von wenig Wasser auf Phosphorpentachlorid entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$:



Phosphoroxychlorid bildet eine an der Luft rauchende, die Schleimhäute stark reizende Flüssigkeit.

Wirken auf 1 Mol. Phosphorpentachlorid 4 Mol. Wasser ein, so entsteht neben Chlorwasserstoff Phosphorsäure:



Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Der Phosphor bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde:		Hydroxyde:	
——		H_3PO_2 oder $\overset{V}{P}$ (–H, –H, =O, –OH)	Unterphosphorige Säure.
$\overset{III}{P_2O_3}$ oder P=O, >O, P=O	Phosphortrioxyd (Phosphorigsäureanhydrid).	H_3PO_3 oder $\overset{III}{P}$ (–OH, –OH, –OH)	Phosphorige Säure.
$\overset{V}{P_2O_5}$ oder P(=O, =O), >O, P(=O, =O)	Phosphorpentoxyd (Phosphorsäureanhydrid).	H_3PO_4 oder $\overset{V}{P}$ (=O, –OH, –OH, –OH)	Phosphorsäure.

Von der Phosphorsäure leiten sich ab:

$$H_4P_2O_7 \text{ oder } \begin{array}{l} {}^{v}\!\!=\!O \\ P-OH \\ \;\;-OH \\ \;\;>O \\ {}^{v}\,-OH \\ P-OH \\ \;\;=O \end{array}$$

Pyrophosphorsäure (entstanden aus 2 Mol. Phosphorsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).

$$HPO_3 \text{ oder } \begin{array}{l} {}^{v}\!\!=\!O \\ P=O \\ \;\;-OH \end{array}$$

Metaphosphorsäure (entstanden aus 1 Mol. Phosphorsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2, entsteht in Salzform beim Erwärmen einer concentrirten Lösung stark basischer Hydroxyde mit Phosphor. (S. Phosphorwasserstoff S. 87.) Versetzt man das Baryumsalz mit Schwefelsäure und dampft das Filtrat im luftverdünnten Raum ein, so erhält man die unterphosphorige Säure als farblose, dicke Flüssigkeit, die beim Abkühlen unter 0° zu weissen Krystallblättern erstarrt. Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$\underbrace{2H_3PO_2}_{\text{Unterphosphorige Säure}} = \underbrace{PH_3}_{\text{Phosphorwasserstoff}} + \underbrace{H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure.}}$$

Die Säure ist ein starkes Reduktionsmittel und scheidet daher aus Metallsalzlösungen (z. B. aus Quecksilber- und Silberlösungen) Metall ab, indem sich dabei Phosphorsäure bildet.

Die Säure enthält ein Hydroxylwasserstoffatom, ist daher einbasisch und bildet nur eine Reihe von Salzen. Die Salze der unterphosphorigen Säure heissen Hypophosphite.

Phosphortrioxyd, Phosphorigsäureanhydrid, P_2O_3, bildet sich in Form weisser, lockerer, sublimirbarer Flocken beim Leiten von trockener Luft über schwach erwärmten überschüssigen Phosphor. An der Luft erhitzt bildet sich Phosphorsäureanhydrid, beim Lösen in Wasser entsteht Phosphorige Säure:

$$\underbrace{P_2O_3}_{\text{Phosphortrioxyd}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2H_3PO_3}_{\text{Phosphorige Säure.}}$$

Letztere wird auch erhalten beim Behandeln von Phosphortrichlorid mit Wasser:

$$P\begin{array}{l} -Cl + H-O-H \\ -Cl + H-O-H \\ -Cl + H-O-H \end{array} = P\begin{array}{l} -OH \\ -OH \\ -OH \end{array} + 3HCl.$$

Die Phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, denn nur zwei

ihrer Hydroxylwasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar*). Sie wirkt Metallsalzen gegenüber als kräftiges Reduktionsmittel, steht aber in ihrer Reduktionswirkung der unterphosphorigen Säure nach. Beim Erhitzen über 180° zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$\underbrace{4\,H_3PO_3}_{\text{Phosphorige Säure}} = \underbrace{3\,H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} + \underbrace{PH_3}_{\text{Phosphorwasserstoff.}}$$

Die Salze der Phosphorigen Säure heissen Phosphite.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5, entsteht beim Verbrennen von Phosphor in trockenem Sauerstoffgas oder trockener Luft und bildet eine weisse, flockige Masse, welche an der Luft durch Wasseraufnahme schnell zerfliesst. Hierbei bildet sich Phosphorsäure:

$$\underbrace{P_2O_5}_{\text{Phosphorpentoxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure.}}$$

Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, Acidum phosphoricum, H_3PO_4. Die Phosphorsäure findet sich, wie bereits bei dem Vorkommen des Phosphors erwähnt, meist an Calcium gebunden in der Natur. Man kann die Phosphorsäure aus dem Calciumphosphat in der Weise abscheiden, dass man dasselbe durch Schwefelsäure zerlegt. Es bildet sich hierbei schwerlösliches Calciumsulfat als Nebenerzeugniss. Die so erhaltene Phosphorsäure (unter dem Namen Acidum phosphoricum ex ossibus**) bekannt und früher gebräuchlich) ist jedoch durch Schwefelsäure und Calciumverbindungen verunreinigt.

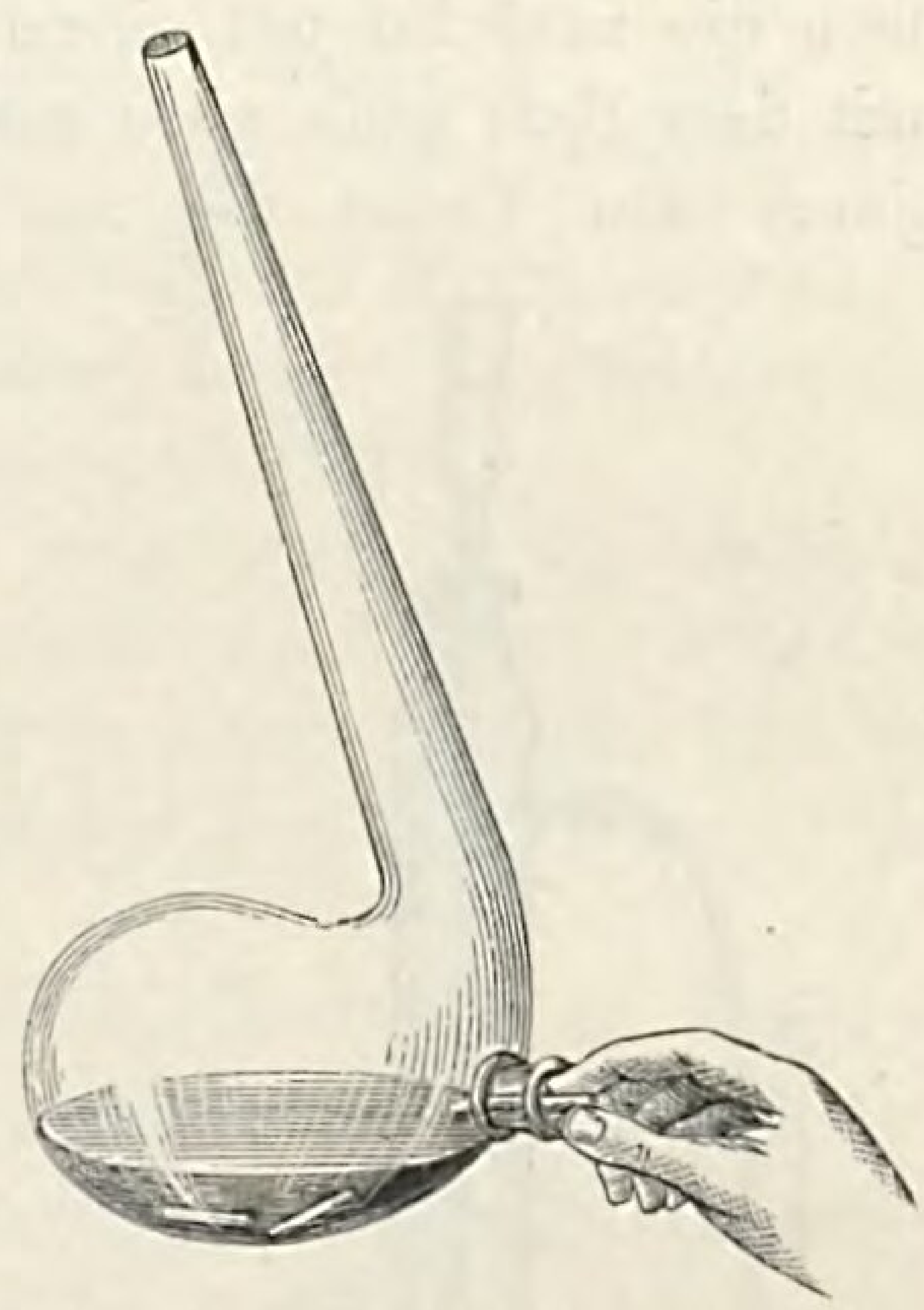


Fig. 37. Beschickung einer Retorte mit Phosphorstangen zwecks Darstellung von Phosphorsäure.

Die arzneilich verwendete Phosphorsäure wird aus dem gewöhnlichen Phosphor dargestellt, indem man denselben der Oxydation mit Salpetersäure unterwirft.

*) Anm.: Die Konstitution der Phosphorigen Säure wird wegen dieses Verhaltens auch als $\overset{v}{P}\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ aufgefasst, welche Formel jedoch wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat und dem glatten Entstehen der Säure aus Phosphortrichlorid durchaus widerspricht.

**) Weil vorzugsweise die gebrannten Knochen zur Darstellung nach diesem Verfahren benutzt wurden.

Darstellung der Phosphorsäure. Man giebt 10 Th. Phosphorstangen in eine mit Tubus versehene Retorte, welche vorher mit 150 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3) beschickt ist. Um ein Zertrümmern des

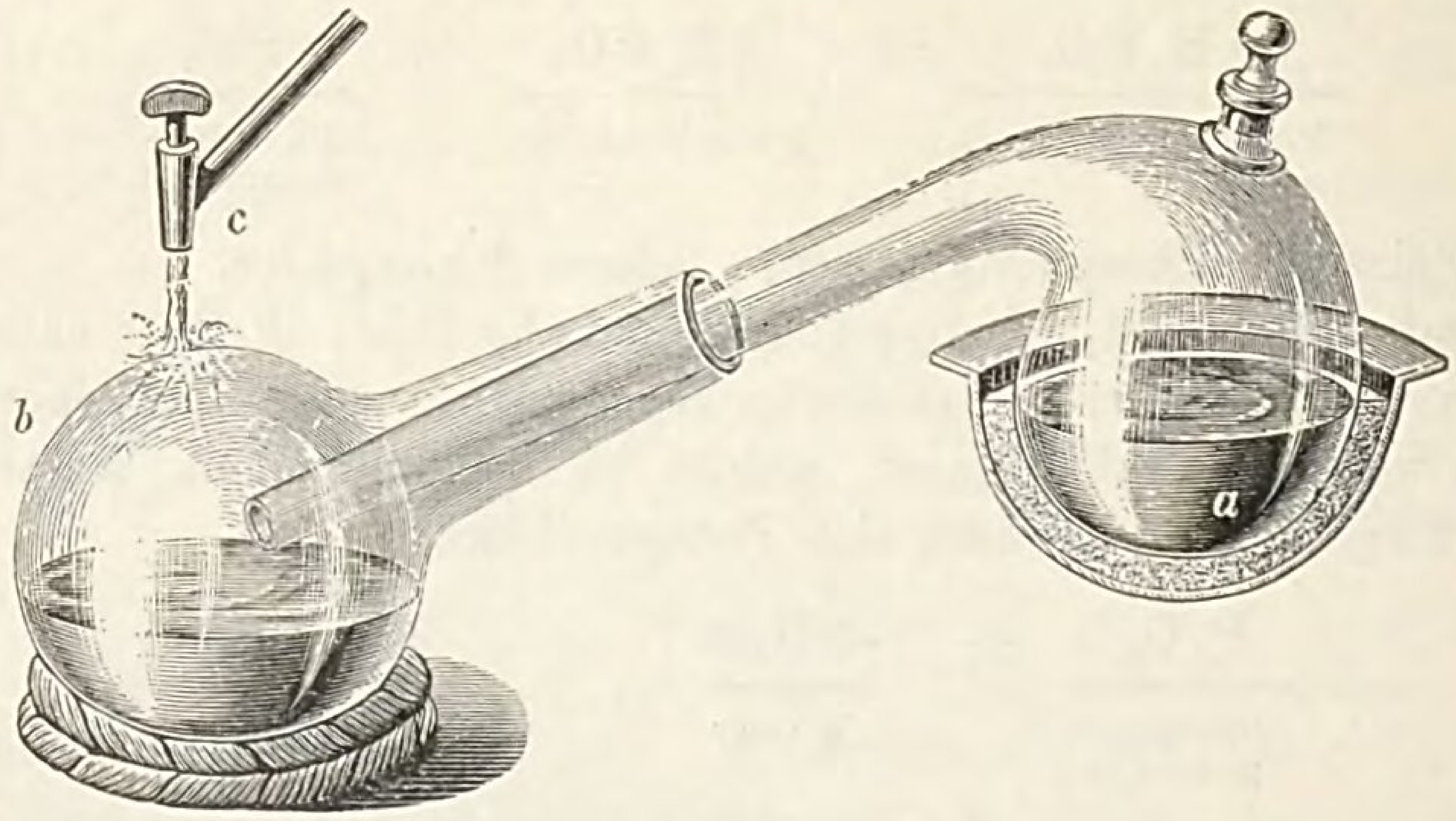


Fig. 38. Vorrichtung zur Darstellung von Phosphorsäure.

Retortenbodens bei dem Einführen der Phosphorstangen zu vermeiden, stellt man die zunächst mit einem kleinen Theil der Salpetersäure angefüllte Retorte, mit dem Hals nach oben gerichtet, auf einen Strohkranz und schiebt vorsichtig durch den Tubus die mit destillirtem Wasser abgespülten Phosphorstangen ein (Fig. 37). Man setzt nun die Retorte in ein Sandbad, giesst den Rest Salpetersäure nach (die Retorte ist am besten nur bis $^1/_3$ gefüllt) und verbindet mit der Vorlage b (Fig. 38). Durch den Tubus führt man zweckmässig ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer ein, um die Tem peratur derselben beobachten zu können.

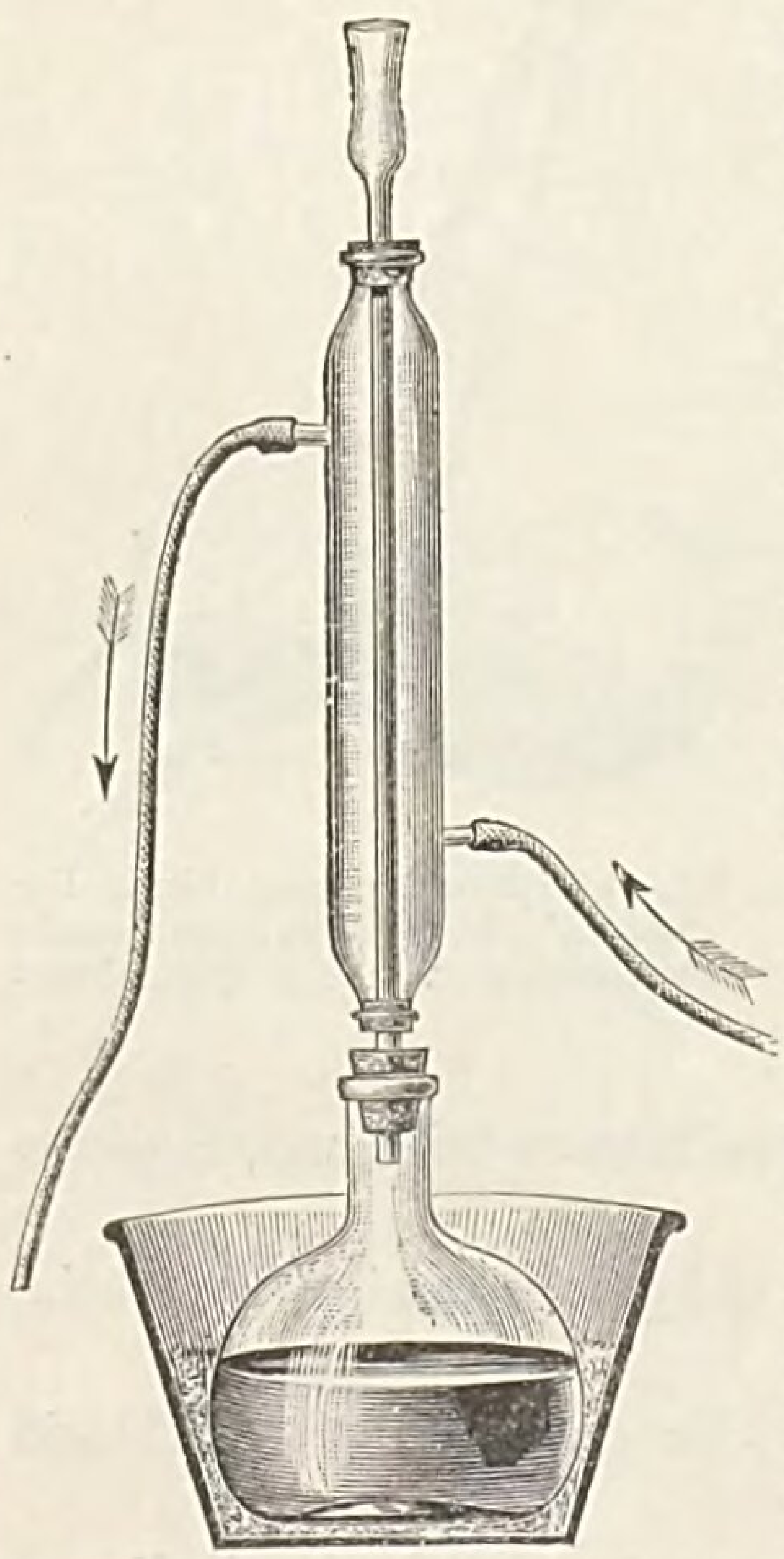


Fig. 39. Kolben mit Rückflusskühler im Sandbade.

Man wärmt vorsichtig an und lässt die Temperatur anfangs nicht über 70° steigen, um eine zu stürmische Oxydation des Phosphors zu verhindern. Die Retorte und Vorlage füllen sich mit rothgelben Dämpfen, und es destillirt eine verdünnte Salpetersäure, welche Salpetrige Säure und Untersalpetersäure enthält, neben kleinen Mengen Phosphor. Ist etwa der fünfte Theil der in Anwendung genommenen Menge Salpetersäure übergegangen, so giesst man das Destillat durch den Tubus in die Retorte zurück und steigert nun die Hitze bis gegen 90°. Man wiederholt das Zurückgiessen des Destillats in die Retorte so oft, bis der Phosphor gelöst, wobei man langsam mit der Temperatur hinaufgehen kann (gegen 105°) und bis eine Probe auf Kaliumpermanganatlösung nicht mehr

entfärbend wirkt — ein Beweis der vollständigen Oxydation der als Zwischenkörper entstandenen phosphorigen Säure.

Man destillirt sodann den grössten Theil der Salpetersäure ab und verjagt die letzten Antheile in offener Porcellanschale.

Um das häufige Zurückgiessen des Destillates zu vermeiden, kann man zweckmässig die Oxydation in einem in ein Sandbad eingesetzten Kolben vornehmen, den man mit einem Rückflusskühler verbindet (Fig. 39). Die beim Erwärmen sich verflüchtigende Salpetrig-Salpetersäure wird durch den in der Richtung der Pfeile sich bewegenden Wasserstrom in der aufsteigenden Röhre verdichtet und fliesst in den Kolben zurück.

Bei Verwendung einer concentrirteren Salpetersäure, welche wegen der sodann allzu stürmisch verlaufenden Oxydation sich nicht empfiehlt, wird neben Stickstoffoxyd sogleich Phosphorsäure gebildet:

$$\underbrace{3P}_{\text{Phosphor}} + \underbrace{5HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{3H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} + \underbrace{5NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Wird eine schwächere Salpetersäure, wie oben, benutzt, so entsteht als Zwischenkörper bei der Oxydation Phosphorige Säure neben Phosphorsäure:

$$\underbrace{6P}_{\text{Phosphor}} + \underbrace{10HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{4H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{4H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} + \underbrace{2H_3PO_3}_{\text{Phosphorige Säure}} + \underbrace{8NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Untersalpetersäure.}}$$

Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit bemerkt man zuweilen eine Schwärzung. Diese rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch die phosphorige Säure reducirt wurde und ist die Folge mangelnder Salpetersäure.

Um das stets vorhandene Arsen abzuscheiden, leitet man in die von Salpetersäure befreite und mit dem Fünffachen an destillirtem Wasser verdünnte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, lässt 1 bis 2 Tage an einem warmen Orte in verschlossener Flasche stehen, filtrirt und dampft auf das gewünschte specifische Gewicht ein.

Die *reine wasserfreie Phosphorsäure* krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 38,6°, welche an feuchter Luft zu einer farblosen sirupartigen Flüssigkeit zerfliessen. Die arzneilich verwendete Phosphorsäure soll das spec. Gew. 1,154 besitzen (= 25 Proc. H_3PO_4).

Die Phosphorsäure ist eine *dreibasische Säure*. Ihre Salze heissen *Phosphate*. Man unterscheidet zwischen *primären*, *sekundären* und *tertiären* Phosphaten, je nachdem ein, zwei oder sämmtliche Hydroxylwasserstoffatome durch Metall ersetzt sind:

$\overset{V}{P}\begin{cases}=O\\-OH\\-OH\\-OH\end{cases}$	$P\begin{cases}=O\\-O\,Na\\-OH\\-OH\end{cases}$	$P\begin{cases}=O\\-O\,Na\\-O\,Na\\-OH\end{cases}$	$P\begin{cases}=O\\-O\,Na\\-O\,Na\\-O\,Na\end{cases}$
Phosphorsäure	Primäres Natriumphosphat (einbasisches oder zweifachsaures phosphorsaures Natrium)	Sekundäres Natriumphosphat (zweibasisches oder einfachsaures phosphorsaures Natrium)	Tertiäres Natriumphosphat (dreibasisches oder neutrales phosphorsaures Natrium)

Pyrophosphorsäure, Acidum pyrophosphoricum, $H_4P_2O_7$, entsteht beim Erhitzen von Phosphorsäure auf 210—300° durch Wasseraustritt:

$$\underbrace{2\,H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} = \underbrace{H_4P_2O_7}_{\text{Pyrophosphorsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Salze der Pyrophosphorsäure heissen Pyrophosphate und bilden sich beim Glühen der sekundären Phosphate:

$$\underbrace{2\,Na_2HPO_4}_{\text{Sekundäres Natriumphosphat}} = \underbrace{Na_4P_2O_7}_{\text{Natriumpyrophosphat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Pyrophosphorsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit oder eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse; bei mittlerer Temperatur verändert sich die Lösung nur wenig, beim Kochen geht sie unter Wasseraufnahme schnell in Phosphorsäure über. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch.

Metaphosphorsäure, Acidum phosphoricum glaciale, HPO_3, entsteht beim Erhitzen der Phosphorsäure oder der Pyrophosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth:

$$\underbrace{H_3PO_4}_{\text{Phosphorsäure}} = \underbrace{HPO_3}_{\text{Metaphosphorsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die reine Metaphosphorsäure bildet eine klebrige Masse, die an feuchter Luft zerfliesst. Durch einen kleinen Gehalt an Kalk oder Magnesia lässt sie sich in eine glasige, eisähnliche Masse überführen, das Acidum phosphoricum glaciale des Handels. Sie ist einbasisch; ihre Salze heissen Metaphosphate.

Unterscheidung von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure.

Die löslichen Salze dieser Säuren lassen sich durch ihr Verhalten zu Silbernitratlösung in zwei Gruppen scheiden:

1. Die Salze der Phosphorsäure werden durch Silbernitratlösung gelb gefällt (tertiäres Silberphosphat),

2. die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure werden durch Silbernitratlösung weiss gefällt (neutrales Silberpyrophosphat, bez. Silbermetaphosphat).

Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure werden weiterhin durch ihr Verhalten gegenüber Eiweisslösung unterschieden. Letztere bringt Eiweiss schon in der Kälte zum Gerinnen, die Pyrophosphorsäure nicht.

Arsen.

Arsenium. As = 75.

Drei- und fünfwerthig

Das Arsen war in einigen seiner Verbindungen schon im Alterthum bekannt, wurde jedoch als Element erst im 13. Jahrhundert von Albertus Magnus erkannt und 1694 von Schröder und 1733 von Brandt dargestellt.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur als Scherben- oder Näpfchenkobalt oder Fliegenstein, in Verbindung mit Sauerstoff als Arsenblüthe oder Arsenit (As_2O_3), mit Schwefel als Realgar, As_2S_2, und Auripigment, As_2S_3. Des weiteren kommt das Arsen vor in manchen eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Mineralien, so als Arsenkies oder Mispickel ($Fe_2As_2S_2$), als Speisskobalt ($CoAs_2$), Glanzkobalt oder Kobaltglanz ($Co_2As_2S_2$), Weissnickelerz ($NiAs_2$).

Gewinnung. Arsenkies wird für sich oder unter Zuschlag von Eisen in thönernen Röhren erhitzt und das sublimirende Arsen in Vorlagen aus Thon verdichtet:

$$\underbrace{Fe_2As_2S_2}_{\text{Arsenkies}} = \underbrace{2\,FeS}_{\text{Schwefeleisen}} + \underbrace{2\,As}_{\text{Arsen.}}$$

Zur Gewinnung kleiner Mengen Arsen benutzt man die Arsenblüthe, welche beim Erhitzen unter Zuschlag von Kohle reducirt wird:

$$\underbrace{As_2O_3}_{\text{Arsentrioxyd}} + \underbrace{3\,C}_{\text{Kohle}} = \underbrace{2\,As}_{\text{Arsen}} + \underbrace{3\,CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Arsen ist amorph und von schwarzer Farbe, das durch Sublimation gewonnene metallglänzend, stahlgrau und von blättrig-krystallinischem Gefüge. Letzteres ist unter dem Namen Cobaltum crystallisatum im

Handel. Das Arsen ist spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Bei Luftabschluss erhitzt, verdampft es ohne zu schmelzen; sein Dampf besitzt eine citronengelbe Farbe und knoblauchartigen Geruch. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid (Arsentrioxyd):

$$\underbrace{2\,As}_{\text{Arsen}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{As_2\,O_3}_{\text{Arsentrioxyd}}$$

Lufthaltiges Wasser bewirkt die gleiche Oxydation. Die in früherer Zeit als Fliegengift benutzte wässerige Abkochung des Scherbenkobalts (Fliegensteins) enthält daher kleine Mengen arseniger Säure.

In seinem chemischen Verhalten steht das Arsen dem Stickstoff und Phosphor nahe und wird im Anschluss an diese Elemente behandelt, wenngleich manche Eigenschaften es in die Gruppe der Metalle verweisen.

Verbindung des Arsens mit Wasserstoff.

Arsenwasserstoff, $As\,H_3$, wird beim Behandeln einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure in reiner Form erhalten:

$$\underbrace{As_2\,Zn_3}_{\text{Arsenzink}} + \underbrace{3\,H_2\,S\,O_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{3\,Zn\,S\,O_4}_{\text{Zinksulfat}} + \underbrace{2\,As\,H_3}_{\text{Arsenwasserstoff.}}$$

Arsenwasserstoff ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas, welches leicht entzündlich ist und mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser verbrennt:

$$\underbrace{2\,As\,H_3}_{\text{Arsenwasserstoff}} + \underbrace{6\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{As_2\,O_3}_{\text{Arsentrioxyd}} + \underbrace{3\,H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Wird die Arsenwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran unverbranntes Arsen in metallisch glänzenden, braunen Flecken (Arsenflecken) an, indem nur der Wasserstoff verbrennt, das Arsen nicht. — Erhitzt man eine vom Arsenwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet gleichfalls eine Zerlegung des Arsenwasserstoffgases statt, indem sich das Arsen an den kälteren Theilen der Glasröhre als brauner, glänzender Spiegel (Arsenspiegel) ansetzt, während Wasserstoff entweicht.

Tritt Arsenwasserstoff in eine concentrirte (50 procentige) Silbernitratlösung ein, so erzeugt er darin eine Ausscheidung von gelben

Krystallen, die aus Arsensilber-Silbernitrat ($AsAg_3 . 3 AgNO_3$) bestehen. Auf Zusatz von viel Wasser wird diese Verbindung unter Abscheidung von metallischem Silber und Bildung von arseniger Säure zerlegt:

$$\underbrace{AsAg_3 \cdot 3 AgNO_3}_{\text{Arsensilber-Silbernitrat}} + \underbrace{3 H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{6 Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{As(OH)_3}_{\text{Arsenige Säure}} + \underbrace{3 HNO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Leitet man Arsenwasserstoff in eine verdünnte Silbernitratlösung, so findet sogleich die Abscheidung metallischen Silbers statt.

Auf den genannten Reaktionen beruht der Nachweis des Arsens in Verbindungen. Man führt dasselbe in Arsenwasserstoff über, was am besten durch Behandeln von chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure mit dem betreffenden arsenhaltigen Körper geschieht. Der im Augenblick des Entstehens (in statu nascendi) auf die Arsenverbindungen reducirend einwirkende und Arsenwasserstoff bildende Wasserstoff wird im Marsh'schen Apparat auf jenen geprüft. Die Anordnung des Apparates erhellt aus Fig. 40.

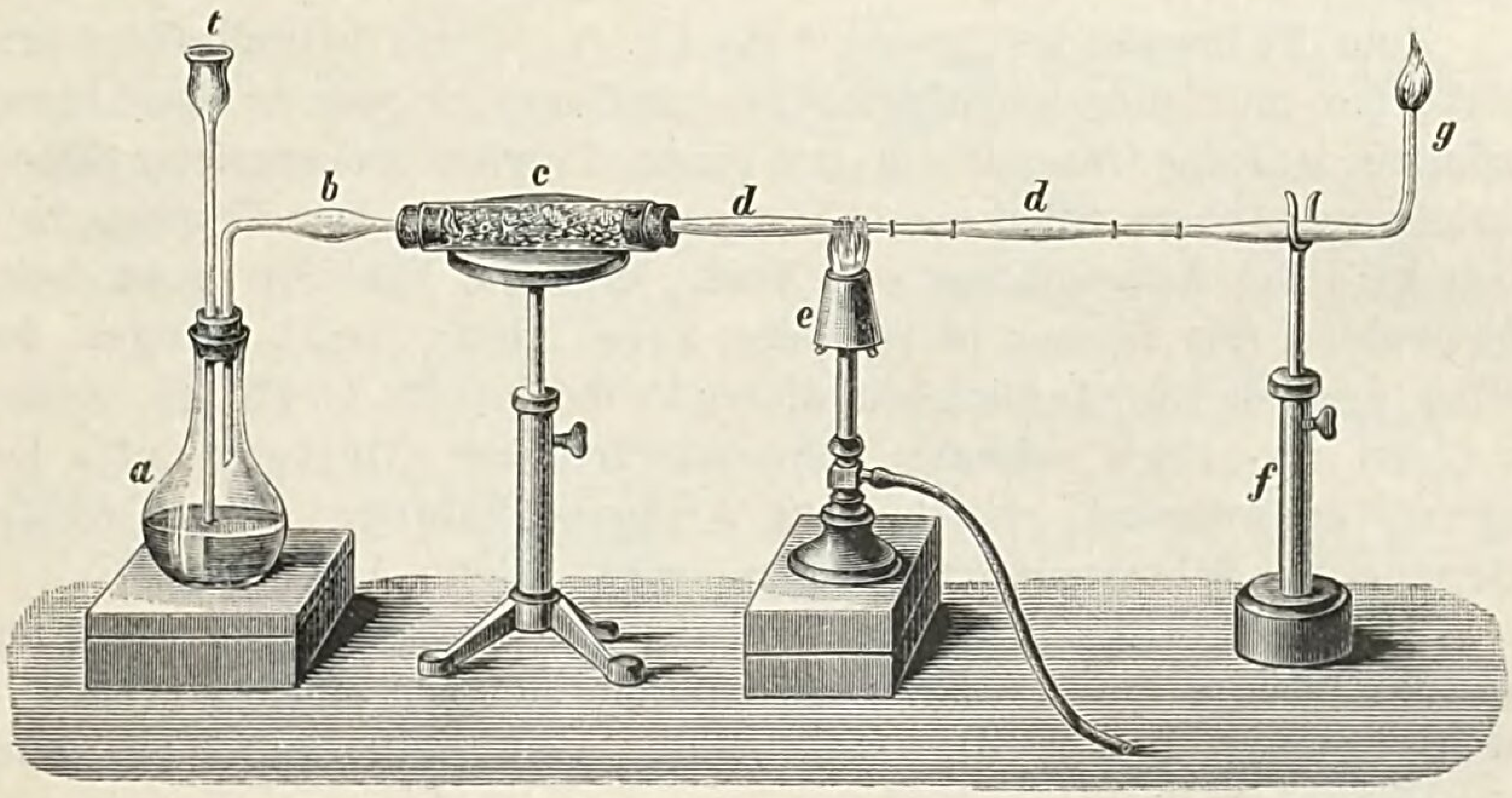


Fig. 40. Marsh'scher Apparat.

In den Kolben a bringt man dünne Stangen von reinem (arsenfreiem) Zink und übergiesst dieselben mit reiner verdünnter Schwefelsäure. Durch Hinzufügung eines Tropfens Platinchloridlösung wird die anfangs träge Wasserstoffentwicklung befördert. Nachdem man letztere einige Zeit hindurch hat vor sich gehen lassen, um sämmtlichen Luftsauerstoff aus dem Apparat zu entfernen*), zündet man an dem aufwärts gebogenen Ende der Glasröhre g das Wasserstoff-

*) Man beachte hierbei die unter „Wasserstoff" angegebenen Vorsichtsmaassregeln!

BAYERISCHE
STAATS-
BIBLIOTHEK
MUENCHEN

gas an und überzeugt sich durch ein in die Flamme gehaltenes kaltes Porcellanschälchen von der Abwesenheit des Arsens.

Hierauf giebt man durch die Trichterröhre t den mit etwas Wasser oder verdünnter Säure aufgeschwemmten Körper, welcher auf Arsen untersucht werden soll. Die das sich entwickelnde Gas begleitende Feuchtigkeit wird in dem ausgebauchten Rohr b, des weiteren in dem mit Chlorcalciumstückchen gefüllten Rohr c zurückgehalten. Das Gas gelangt trocken in das an einigen Stellen verengte Glasrohr d. Bei Anwesenheit von Arsen nimmt die Flamme eine bläulichweisse Färbung an. Man erwärmt gleichzeitig vor den verengten Stellen das Glasrohr mit einer Gas- oder Spirituslampe (man wählt zu dem Rohr d schwer schmelzbares Glas) und wird an den verengten Stellen bei Anwesenheit von Arsen einen Arsenspiegel nach kurzer Zeit beobachten.

Es ist hier zu bemerken, dass Antimonverbindungen bei gleicher Behandlung ähnliche Flecken und Spiegel geben. Zur Unterscheidung dient 1. die Farbe: Der Arsenspiegel besitzt eine braunschwarze Färbung und ist stark glänzend, während der Antimonspiegel matt und sammetartig schwarz erscheint. 2. Unterchlorigsaures Natrium: Während Arsenflecken von unterchlorigsaurer Natriumlösung sogleich gelöst werden, bleiben Antimonflecken unverändert.

Zum Nachweis des Arsens liess Ph. G. II die betreffenden Arzneikörper mit einer lebhaften Wasserstoffentwicklung in Berührung bringen und das Gas auf ein mit einem Tropfen concentrirter Silberlösung getränktes Stückchen Fliesspapier wirken. Der Tropfen färbt sich gelb bei Anwesenheit von Arsen, und die Färbung geht beim Befeuchten mit Wasser in Schwarz über (siehe oben). Wegen der allzu grossen Empfindlichkeit dieser Probe hat Ph. G. III. als Arsenreagenz die stark salzsaure Zinnchlorürlösung (Bettendorf's Reagenz) angewendet, welche auf Arsenverbindungen unter Braunfärbung bis Schwärzung reducirend wirkt (siehe Arsensäure!).

Schwefelhaltige Arsenverbindungen lassen sich nicht aus saurer Lösung mit Wasserstoff reduciren, sondern aus alkalischer. Man benutzt hierzu die Einwirkung von Zink auf Kali- oder Natronlauge.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsenchlorür, Arsentrichlorid, $AsCl_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Arsen, entsteht auch beim Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit starker Salzsäure:

$$\underbrace{As_2O_3}_{\text{Arsentrioxyd}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{2\,AsCl_3}_{\text{Arsentrichlorid}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MUENCHEN

und bildet eine leicht flüchtige, sehr giftige, farblose, ölartige Flüssigkeit.

Arsenbromür, Arsentribromid, $AsBr_3$, entsteht beim Eintragen von Arsen in Brom und bildet farblose, zerfliessliche Krystalle, die gegen 25° schmelzen und bei 220° sieden.

Arsenjodür, Arsentrijodid, Arsenium jodatum, AsJ_3, wird erhalten, indem man gepulvertes Arsen und Jod in dem äquivalenten Verhältniss mischt, schmilzt und die erkaltete Masse aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet einen glänzenden, orangerothen, krystallinischen Körper, welcher sich in Wasser gut löst und medicinisch verwendet wird.

Verbindungen des Arsens mit Sauerstoff.

Das Arsen bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde.	Hydroxyde.
III As_2O_3 oder $\begin{matrix} As = O \\ > O \\ As = O \end{matrix}$ Arsentrioxyd (Arsenigsäureanhydrid).	H_3AsO_3 oder $As \begin{matrix} - OH \\ - OH \\ - OH \end{matrix}$ Arsenige Säure (Ortho-Arsenige Säure).
	Von der Arsenigen Säure leitet sich ab:
	$HAsO_2$ oder $As \begin{matrix} = O \\ - OH \end{matrix}$ Meta-Arsenige Säure (entstanden aus 1 Mol. Arseniger Säure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).
V As_2O_5 oder $\begin{matrix} As \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix} \\ > O \\ As \begin{matrix} = O \\ = O \end{matrix} \end{matrix}$ Arsenpentoxyd (Arsensäureanhydrid).	H_3AsO_4 oder $As \begin{matrix} = O \\ - OH \\ - OH \\ - OH \end{matrix}$ Arsensäure (Ortho-Arsensäure).
	Von der Arsensäure leiten sich ab:
	$H_4As_2O_7$ oder $\begin{matrix} = O \\ As - OH \\ - OH \\ > O \\ - OH \\ As - OH \\ = O \end{matrix}$ Pyroarsensäure (entstanden aus 2 Mol. Arsensäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).
	$HAsO_3$ oder $As \begin{matrix} = O \\ = O \\ - OH \end{matrix}$ Metaarsensäure (entstanden aus 1 Mol. Arsensäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).

Arsentrioxyd, Arsenigsäure-Anhydrid, Weisser Arsenik, Acidum arsenicosum, As_2O_3, findet sich in der Natur als Arsenblüthe und bildet sich beim Verbrennen des Arsens an der Luft. Es wird im Grossen durch Rösten von Arsenkies oder arsenhaltigen Kobalt- oder Nickelerzen und Verdichten der neben Schwefeldioxyd sich bildenden Dämpfe in gemauerten Gängen, den Giftkanälen, gewonnen. Letztere liegen neben- oder übereinander in hölzernen

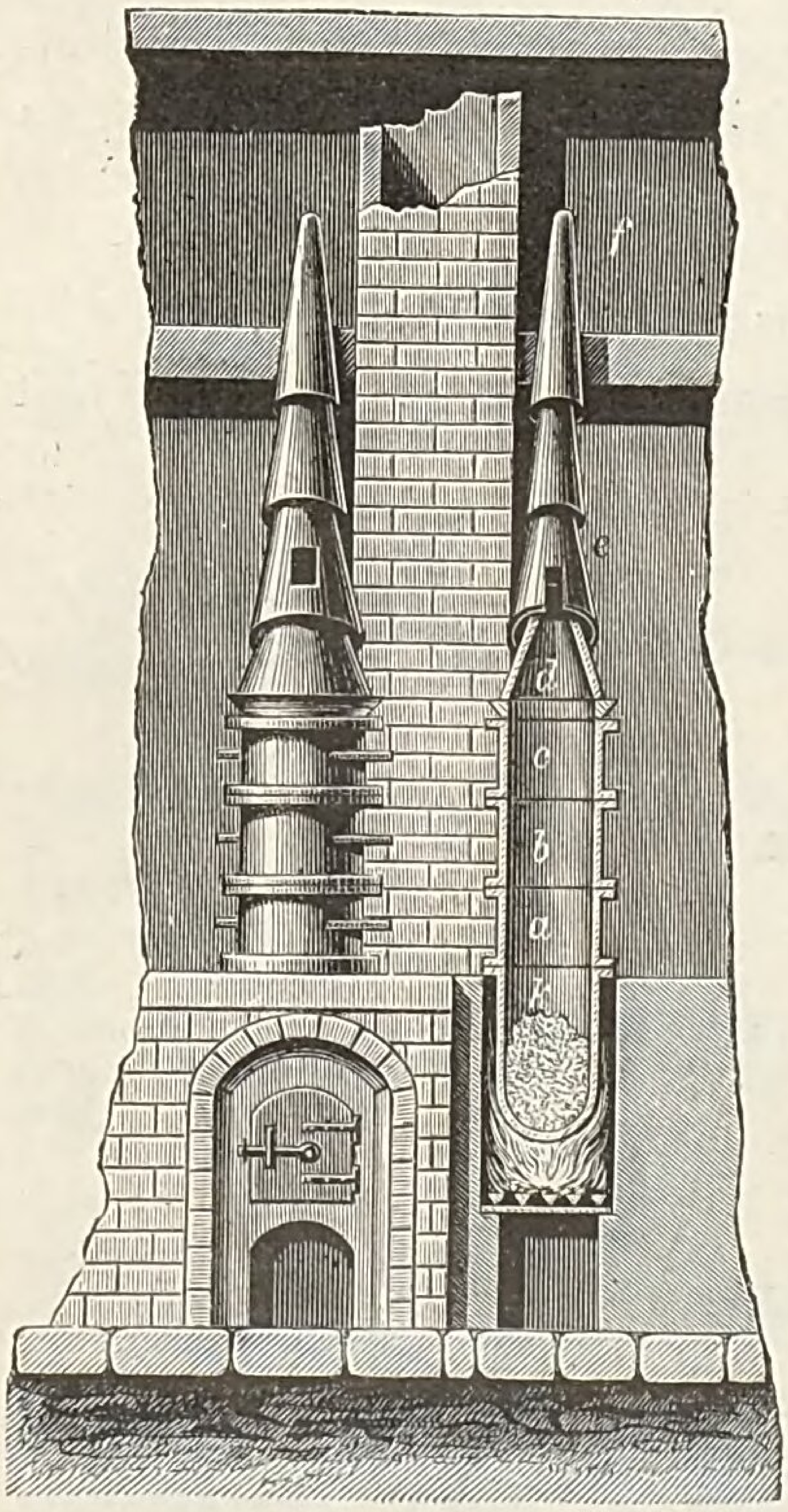


Fig. 41. Vorrichtung zur Sublimation des Arsentrioxyds.

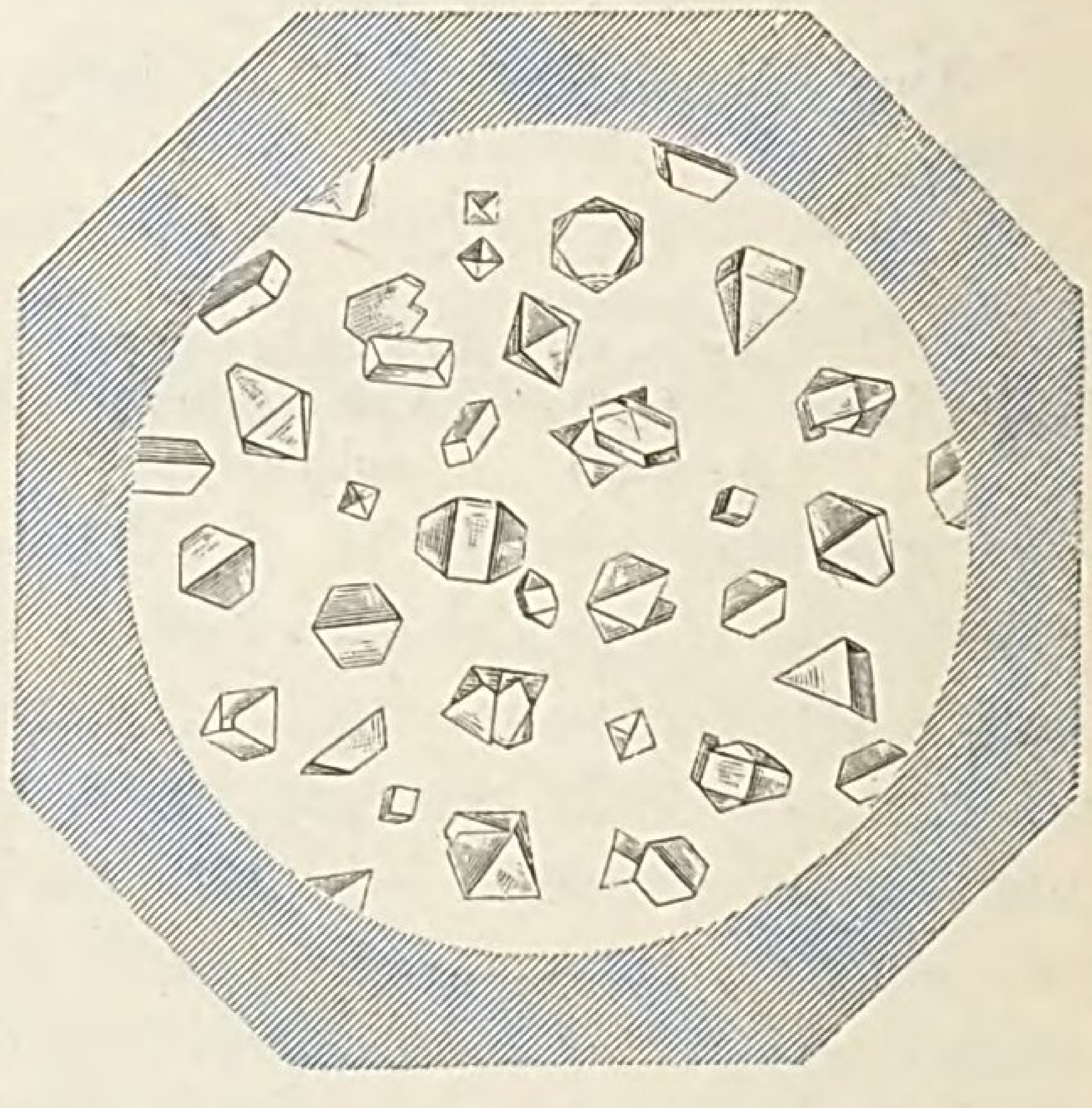


Fig. 42. Tetraëder und Oktaëder des Arsentrioxyds bei 200 fach. Vergrösserung.

oder gemauerten Giftthürmen. Das sich darin absetzende „Giftmehl“, „Hüttenrauch“ ist durch mitgerissene Erztheilchen grau gefärbt und wird daher einer nochmaligen Sublimation unterworfen. (Fig. 41.)

Eiserne Kessel (k), von denen mehrere nebeneinander liegen, werden mit dem „Giftmehl“ gefüllt und durch Aufsetzen von Rohrstücken a, b, c (Trommeln) verlängert, die schliesslich in ineinander gesteckte dünne Röhren auslaufen. Letztere münden in die Giftkammer f, in welcher sich das Arsentrioxyd als Sublimat ansammelt. Durch Verstärkung der Hitze sintert das anfänglich pulver-

förmige Sublimat zu einem farblosen Glase zusammen, welches durch Einwirkung der Luft allmählich porcellanartig weiss wird und den weissen Arsenik des Handels bildet.

Das Arsentrioxyd ist amorph, durchsichtig und wird beim Aufbewahren allmählich krystallinisch und damit undurchsichtig und porcellanartig. In dieser Form trifft man es in der Regel im Handel an. Erhitzt man Arsentrioxyd vorsichtig in einer Probirröhre, so giebt es ein in glasglänzenden Oktaëdern oder Tetraëdern krystallisirendes Sublimat (Fig. 42).

Auf Kohle erhitzt, verflüchtigt es sich unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruches. Von 15 Th. siedenden Wassers wird es langsam, von Salzsäure ziemlich leicht gelöst, desgleichen von kohlensauren und ätzenden Alkalien. Durch Kohle wird das Arsentrioxyd beim Erhitzen zu Arsen reducirt. Bringt man eine kleine Menge a in ein ausgezogenes Glasröhrchen (Fig. 43), schichtet darüber ein Stückchen Kohle b und erhitzt, so erhält man bei c einen Arsenspiegel.



Fig 43. Erhitzen von Arsentrioxyd nebst Kohle in einem ausgezogenen Glasröhrchen.

Für den pharmaceutischen Bedarf wird das „Arsenigsäure-Anhydrid in Stücken" bevorzugt.

Das Arsenigsäure-Anhydrid ist eines der stärksten anorganischen Gifte. Als Gegengift wird frisch gefälltes Eisenhydroxyd, $Fe_2(OH)_6$, mit welchem die arsenige Säure eine unlösliche Verbindung eingeht, gegeben. Ph. G. II liess zu dem Zweck schwefelsaure Eisenoxydlösung (Liq. ferri sulfurici oxydati) mit gebrannter Magnesia (Magnesia usta) versetzen und dieses unter dem Namen Antidotum Arsenici officinelle Mittel vor dem Gebrauch frisch bereiten.

Arsenige Säure, H_3AsO_3, ist als solche nicht bekannt, ververmuthlich aber in der wässerigen Lösung des Arsentrioxyds enthalten. Die arsenige Säure ist eine dreibasische Säure und bildet Neutralsalze, die Arsenite, und die von der einbasischen metaarsenigen Säure sich ableitenden Metaarsenite. Die in dem officinellen Liquor Kalii arsenicosi, der Fowler'schen Lösung, enthaltene Verbindung ist ein Kaliummetaarsenit und demnach der Formel:

$$KAsO_2 \text{ oder } As{=O \atop -OK}$$

entsprechend zusammengesetzt. Ein aus der Lösung von Kupfersalzen mit Kalium- oder Natriumarsenit als schön grasgrüner Niederschlag gefälltes Kupferarsenit, $Cu_3(AsO_3)_2$, fand früher unter dem Namen „Scheele'sches Grün" als Malerfarbe Verwendung. Unter der Bezeichnung „Schweinfurter Grün" wird eine Verbindung von arsenigsaurem Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd verstanden.

Arsensäure. Bei der Oxydation von Arsentrioxyd mit Salpetersäure, Verdampfen der Lösung und schwachem Glühen wird in Form einer weissen, leicht wasserlöslichen Krystallmasse Arsenpentoxyd, As_2O_5 erhalten. In Wasser löst sich dasselbe zu H_3AsO_4, Arsensäure, deren Salze Arseniate, heissen.

Als Reaktion auf arsenige Säure und Arsensäure benutzt das Deutsche Arzneibuch das Verhalten der Körper gegen Zinnchlorürlösung (Liquor Stanni chlorati Ph. G. III.). Diese mit dem Namen Bettendorf's Reagenz bezeichnete Flüssigkeit wirkt reducirend auf die Arsenverbindungen ein, indem sich Arsen abscheidet — bei grösseren Mengen als brauner Niederschlag, bei Anwesenheit nur kleiner Mengen entsteht eine braune Färbung der Flüssigkeit.

Verbindungen des Arsens mit Schwefel.

Es sind drei Schwefelarsenverbindungen bekannt:

$\overset{III}{As_2}S_2$ oder	$\begin{matrix} As=S \\ \vert \\ As=S \end{matrix}$	Arsendisulfid (Zweifach-Schwefelarsen)
$\overset{III}{As_2}S_3$ oder	$\begin{matrix} As=S \\ \quad >S \\ As=S \end{matrix}$	Arsentrisulfid (Dreifach-Schwefelarsen)
$\overset{V}{As_2}S_5$ oder	$\begin{matrix} As\begin{matrix}=S \\ =S\end{matrix} \\ \quad >S \\ As\begin{matrix}=S \\ =S\end{matrix} \end{matrix}$	Arsenpentasulfid (Fünffach-Schwefelarsen).

Arsendisulfid, As_2S_2, ist das unter dem Namen Realgar in der Natur vorkommende Mineral, welches in rubinrothen, monoklinen Prismen krystallisirt. Es findet, mit Aetzkalk vermischt, in der Gerberei zum Enthaaren der Felle Verwendung.

Arsentrisulfid, As_2S_3, kommt in der Natur in glänzenden, goldgelben Krystallen vor und führt die Namen Auripigment, Operment, Rauschgelb. Durch Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsentrioxyd mit Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet

es ein citronengelbes Pulver, welches von Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen leicht gelöst wird:

$$\underbrace{As_2S_3}_{\text{Arsentrisulfid}} + \underbrace{3(NH_4)_2S}_{\text{Schwefelammonium}} = \underbrace{2(NH_4)_3AsS_3}_{\text{Sulfarsenigsaures Ammonium.}}{}^{*)}$$

Auf Zusatz von Säuren zu dieser Lösung fällt das Arsentrisulfid aus:

$$\underbrace{2(NH_4)_3AsS_3}_{\text{Sulfarsenigsaures Ammonium}} + \underbrace{6HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{As_2S_3}_{\text{Arsentrisulfid}} + \underbrace{6NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{3H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Das Arsentrisulfid wird im frischgefällten Zustand auch von Ammoniak, Ammoniumcarbonat, von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht gelöst und auf Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Salzsäure verändert selbst beim Kochen das Arsentrisulfid nicht. Durch Salpetersäure, Bromwasser und andere Oxydationsmittel wird es in Arsensäure übergeführt.

Antimon.

Stibium. Sb = 120.

Drei- und fünfwerthig.

Das Element Antimon und mehrere seiner Verbindungen wurden zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben.

Vorkommen. Das Antimon kommt in der Natur hauptsächlich vor als Grauspiessglanzerz, Sb_2S_3, und als Weissspiessglanzerz, Sb_2O_3.

Gewinnung. Man schmilzt Grauspiessglanzerz entweder mit Eisen zusammen und befreit jenes somit vom Schwefel, oder man röstet das Erz, wobei der Schwefel in Schwefeldioxyd übergeführt wird, während das Antimon sich in Antimonoxyd und weiterhin in antimonsaures Antimon, Sb_2O_4, sog. Spiessglanzasche, verwandelt:

$$\underbrace{Sb_2S_3}_{\text{Antimontrisulfid}} + \underbrace{10O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{Sb_2O_4}_{\text{antimonsaures Antimon}} + \underbrace{3SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

*) Die Konstitution dieser Verbindung lässt sich durch folgendes Bild veranschaulichen:

$$\overset{III}{As}\begin{cases} -S(NH_4) \\ -S(NH_4) \\ -S(NH_4) \end{cases}.$$

Die Spiessglanzasche wird durch Schmelzen mit Kohle und Natriumcarbonat zu Antimon reducirt.

Das Antimon des Handels enthält meist Beimengungen von Arsen, sowie von Metallen, wie Blei, Eisen, Kupfer. Zur Reinigung schmilzt man das Antimon mehrmals unter Beigabe von etwas Schwefelantimon und schliesslich unter Zuschlag von Soda und Salpeter, wodurch die Verunreinigungen grösstentheils in die Schlacke übergehen, während sich das reine Antimon nach dem Erkalten des Tiegels am Boden desselben findet, als Regulus Antimonii früher bezeichnet.

Eigenschaften. Das Antimon ist ein bläulich weisser, blätterig-krystallinischer, metallglänzender Körper vom spec. Gew. 6,7. Es schmilzt bei 430^0 und krystallisirt beim Erhalten im Rhomboëdern. Es ist sehr spröde und lässt sich daher leicht pulvern. Trockenes Chlorgas, über gepulvertes Antimon geleitet, bewirkt unter Feuererscheinung die Bildung von Chlorantimon.

An trockener Luft verändert sich Antimon bei gewöhnlicher Temperatur nicht; nahe dem Schmelzen an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3, welches sich in Form eines weissen Rauches verflüchtigt und theilweise in Krystallen die erkaltende Metallkugel umgiebt. Bei Luftabschluss bis zur Weissgluth erhitzt, destillirt das Antimon. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen dasselbe nicht an, Königswasser löst es leicht zur Chlorür.

Verbindung des Antimons mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3, bildet sich in entsprechender Weise wie der Arsenwasserstoff, indem man eine Legirung von Antimon und Zink mit verdünnten Säuren behandelt:

$$\underbrace{Sb_2Zn_3}_{\text{Antimonzink}} + \underbrace{3\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{3\,ZnSO_4}_{\text{Zinksulfat}} + \underbrace{2\,SbH_3}_{\text{Antimonwasserstoff.}}$$

Antimonwasserstoff ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, welches leicht entzündlich ist und mit weisser Flamme zu Antimontrioxyd verbrennt:

$$\underbrace{2\,SbH_3}_{\text{Antimonwasserstoff}} + \underbrace{6\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimontrioxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Wird die Antimonwasserstoffflamme durch einen kalten Gegenstand (z. B. ein Porcellanschälchen) abgekühlt, so setzt sich daran

unverbranntes Antimon in schwarzen Flecken (vergl. Arsen!) ab. Nur der Wasserstoff verbrennt, das Antimon nicht.

Erhitzt man eine von Antimonwasserstoffgas durchströmte Glasröhre an einer Stelle mit einer Flamme, so findet eine Zerlegung des Antimonwasserstoffgases statt, indem sich das Antimon an den kälteren Theilen der Glasröhre als dunkler Beschlag (Spiegel) ansetzt (vergl. Arsen!).

Zur Unterscheidung dieser dem Arsen sehr ähnlichen Antimonflecken, bez. „Spiegel" von jenem behandelt man mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium, worin das Arsen löslich ist, das Antimon nicht. Ferner besteht ein Unterschied zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff in Folgendem: Leitet man Antimonwasserstoff in verdünnte Silbernitratlösung, so bildet sich ein schwarzer, aus Antimonsilber, $SbAg_3$, bestehender Niederschlag, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit kein Antimon enthält. Arsenwasserstoff bewirkt, wie wir gesehen haben, in verdünnter Silbernitratlösung eine Abscheidung von metallischem Silber, während das Filtrat arsenige Säure enthält.

Verbindungen des Antimons mit den Halogenen.

Von den beiden Verbindungen des Antimons mit dem Chlor, $SbCl_3$ und $SbCl_5$, (Antimontrichlorid und Antimonpentachlorid), ist die erstere die pharmaceutisch wichtigere.

Das Antimontrichlorid, Antimonchlorür, Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii, $SbCl_3$, wird dargestellt durch Behandeln des gepulverten natürlichen Antimontrisulfids (Grauspiessglanzerz) mit warmer starker Salzsäure:

$$\underbrace{Sb_2S_3}_{\text{Antimon-trisulfid}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{2\,SbCl_3}_{\text{Antimon-trichlorid}} + \underbrace{3\,H_2S}_{\text{Schwefel-wasserstoff.}}$$

Man dampft die erhaltene Lösung nach der Filtration bis zur gewünschten Stärke ein oder erwärmt sie so lange, bis keine Salzsäure- und Wasserdämpfe mehr entweichen und destillirt den Rückstand. Man erhält so eine weiche, weisse, stark ätzend wirkende Masse, die sogenannte Antimonbutter. Dieselbe löst sich in Salzsäure unverändert auf; setzt man viel Wasser hinzu, so fällt ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein weisses, im Wesentlichen aus Antimonoxychlorür, $SbOCl$, (Algarottpulver) bestehendes Pulver liefert:

$$Sb\begin{matrix}-Cl \\ -Cl \\ -Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\!>\!O = Sb\begin{matrix}=O \\ -Cl\end{matrix} + 2\,HCl$$

Antimontrichlorid — Wasser — Antimonoxychlorür — Salzsäure.

Antimonpentachlorid, $Sb\,Cl_5$, entsteht beim Erhitzen von Antimon in überschüssigem Chlorgas und ist eine gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff.

Das Antimon bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde und Hydroxyde:

Oxyde.		Hydroxyde.	
$\overset{III}{Sb_2}O_3$ oder $\begin{matrix}Sb\begin{matrix}=O\\ >O\end{matrix}\\ Sb=O\end{matrix}$	Antimontrioxyd (Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid).	$H_3\,Sb\,O_3$	Antimonige Säure, im freien Zustande nicht bekannt.
		$H\,Sb\,O_2$ oder $Sb\begin{matrix}=O\\ -OH\end{matrix}$	Meta-Antimonige Säure.
$Sb_2\,O_4$	Antimontetroxyd (Antimonsaures Antimonoxyd).		
$\overset{V}{Sb_2}O_5$ oder $\begin{matrix}Sb\begin{matrix}=O\\ =O\end{matrix}\\ >O\\ Sb\begin{matrix}=O\\ =O\end{matrix}\end{matrix}$	Antimonpentoxyd (Antimonsäureanhydrid).	$H_3\,Sb\,O_4$ oder	Ortho-Antimonsäure.

Von der Antimonsäure leiten sich ab:

$H_4Sb_2O_7$ od. $\begin{matrix}Sb\begin{matrix}=O\\ -OH\\ -OH\end{matrix}\\ >O\\ Sb\begin{matrix}-OH\\ -OH\\ =O\end{matrix}\end{matrix}$ — Pyro-Antimonsäure (entstanden aus 2 Mol. Antimonsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser)

und

$H\,Sb\,O_3$ od. $Sb\begin{matrix}=O\\ =O\\ -OH\end{matrix}$ — Metaantimonsäure (entstanden aus 1 Mol. Antimonsäure durch Austritt von 1 Mol. Wasser).

Antimontrioxyd, Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, $Sb_2\,O_3$, entsteht beim Verbrennen von Antimon an der Luft oder beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure. Man kann es in reinem Zustande erhalten, indem man Antimonoxychlorür (Algarottpulver) mit einer Lösung von Natriumcarbonat kocht und sodann mit Wasser auswäscht:

$$\underbrace{2\,SbOCl}_{\text{Antimon-oxychlorür}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} = \underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimon-trioxyd}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Das Antimontrioxyd bildet ein weisses Pulver, welches sich mit Säuren leicht zu Salzen vereinigt:

$$\underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimon-trioxyd}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{2\,SbCl_3}_{\text{Antimon-trichlorid}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Fällt man Antimontrichlorid in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung, so bildet sich Meta-Antimonige Säure:

$$\underbrace{2\,SbCl_3}_{\text{Antimon-trichlorid}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{6\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlen-säure-anhydrid}} + \underbrace{2\,HSbO_2}_{\text{Meta-Antimonige Säure,}}$$

welche beim Kochen unter Wasserverlust in Antimontrioxyd sich verwandelt:

$$\underbrace{2\,HSbO_2}_{\text{Meta-Antimonige Säure}} = \underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimon-trioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5, wird beim Erhitzen der Pyroantimonsäure oder Meta-Antimonsäure auf 275° erhalten und bildet ein gelbliches Pulver, welches bei starkem Glühen Sauerstoff verliert und in Antimontetroxyd, Sb_2O_4, übergeht.

Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, entsteht bei der Behandlung von Antimonpentachlorid mit Wasser*) und Trocknen des Niederschlages bei 100°:

$$\underbrace{2\,SbCl_5}_{\text{Antimonpenta-chlorid}} + \underbrace{8\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,H_3SbO_4}_{\underbrace{H_4Sb_2O_7}_{\text{Pyroantimon-säure}} + H_2O} + \underbrace{10\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Kaliumsalz der Pyroantimonsäure hat die Formel $H_2K_2Sb_2O_7$ und ist ein Reagenz auf Natriumverbindungen; es bildet damit einen weissen Niederschlag $H_2Na_2Sb_2O_7$.

Erhitzt man Pyroantimonsäure bis 200°, so geht sie unter Wasserverlust in Meta-Antimonsäure über:

$$\underbrace{H_4Sb_2O_7}_{\text{Pyroantimon-säure}} = \underbrace{2\,HSbO_3}_{\text{Meta-Antimon-säure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Kaliumsalz der Meta-Antimonsäure ist das Kalium stibicum früherer Pharmakopöen, welches von Basilius Valentinus unter dem Namen Antimonium diaphoreticum medicinisch gebraucht wurde.

*) Die anfangs gebildete Antimonsäure, H_3SbO_4, verliert schnell Wasser, welches schon bei 100° so weit entweicht, dass Pyroantimonsäure erhalten wird.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel.

Es sind zwei Verbindungen des Antimons mit Schwefel bekannt:

$$\overset{III}{Sb_2S_3} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} Sb = S \\ \;\;\; > S \\ Sb = S \end{matrix} \quad \text{Antimontrisulfid und}$$

$$\overset{V}{Sb_2S_5} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} \;\;\; = S \\ Sb = S \\ \;\;\; > S \\ Sb = S \\ \;\;\; = S \end{matrix} \quad \text{Antimonpentasulfid,}$$

welche beide pharmaceutisch wichtig sind. In früherer Zeit spielten Antimonpräparate, besonders die beiden soeben genannten, eine grosse Rolle im Arzneischatz, doch ist der Gebrauch mehr und mehr zurückgegangen.

Antimontrisulfid, Schwefelantimon, Stibium sulfuratum (crudum, nigrum), Sb_2S_3, kommt in schwarzer, krystallinischer Form (als Grauspiessglanz, Schwefelspiessglanz) und in rother, amorpher Form vor.

Das in Ungarn (Rosenau), Böhmen, am Harz, in Japan u. s. w. in metallglänzenden, bleigrauen, strahlig-krystallinischen Massen oder in langen, säulenförmigen Krystallen vorkommende Grauspiessglanzerz ist ein spröder, daher leicht zu pulverisirender, schmelzbarer Körper. Um das Schwefelantimon von groben Verunreinigungen (anderen Mineralien, Quarz u. s. w.) zu befreien, wird dasselbe bei niederer Temperatur ausgeschmolzen (ausgesaigert) und kommt unter der Bezeichnung Antimonium crudum in den Verkehr. Das Grauspiessglanzerz enthält stets kleinere oder grössere Mengen Arsen. Um es davon zu befreien, verwandelt man es zunächst in ein feines Pulver, schlämmt dieses und digerirt es mehrere Tage unter öfterem Umschütteln mit verdünntem Salmiakgeist, welcher das Schwefelarsen löst. Das solcherart gereinigte Schwefelantimon führt den Namen Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Das rothe, amorphe Schwefelantimon, welches als oxydfreier Mineralkermes, Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico arzneilich verwendet wurde, entsteht beim plötzlichen Abkühlen des geschmolzenen schwarzen Schwefelantimons und wird dargestellt durch Fällen einer Lösung des letzteren in Schwefelammon oder in Kalilauge mit Salzsäure.

Antimonpentasulfid, Fünffachschwefelantimon, Goldschwefel, Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum, Sb_2S_5, wird durch Zerlegung eines Sulfantimoniats mit einer

Säure, zumeist des Natriumsulfantimoniats (Schlippe'sches Salz: $Na_3SbS_4 + 9H_2O$) mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die Sulfantimoniate enthalten an Stelle des Sauerstoffs der Antimoniate Schwefel. Sie leiten sich von der im freien Zustand nicht bekannten Ortho-Sulfantimonsäure

$$H_3SbS_4 \text{ oder } Sb\begin{array}{l} =S \\ -SH \\ -SH \\ -SH \end{array} \text{ ab.}$$

Das Natriumsalz der Sulfantimonsäure besitzt demnach folgende Konstitution:

$$Na_3SbS_4 = Sb\begin{array}{l} =S \\ -SNa \\ -SNa \\ -SNa \end{array}.$$

Zur Darstellung des Natriumsulfantimoniats löscht man 26 Th. Aetzkalk, rührt mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt mit einer Lösung von 70 Th. Natriumcarbonat in 280 Th. Wasser. In das einige Zeit lang gekochte Gemisch trägt man 36 Th. gepulvertes Schwefelantimon und 7 Th. Schwefel ein, kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die graue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, seiht dieselbe durch und kocht den Rückstand nochmals mit Wasser aus. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

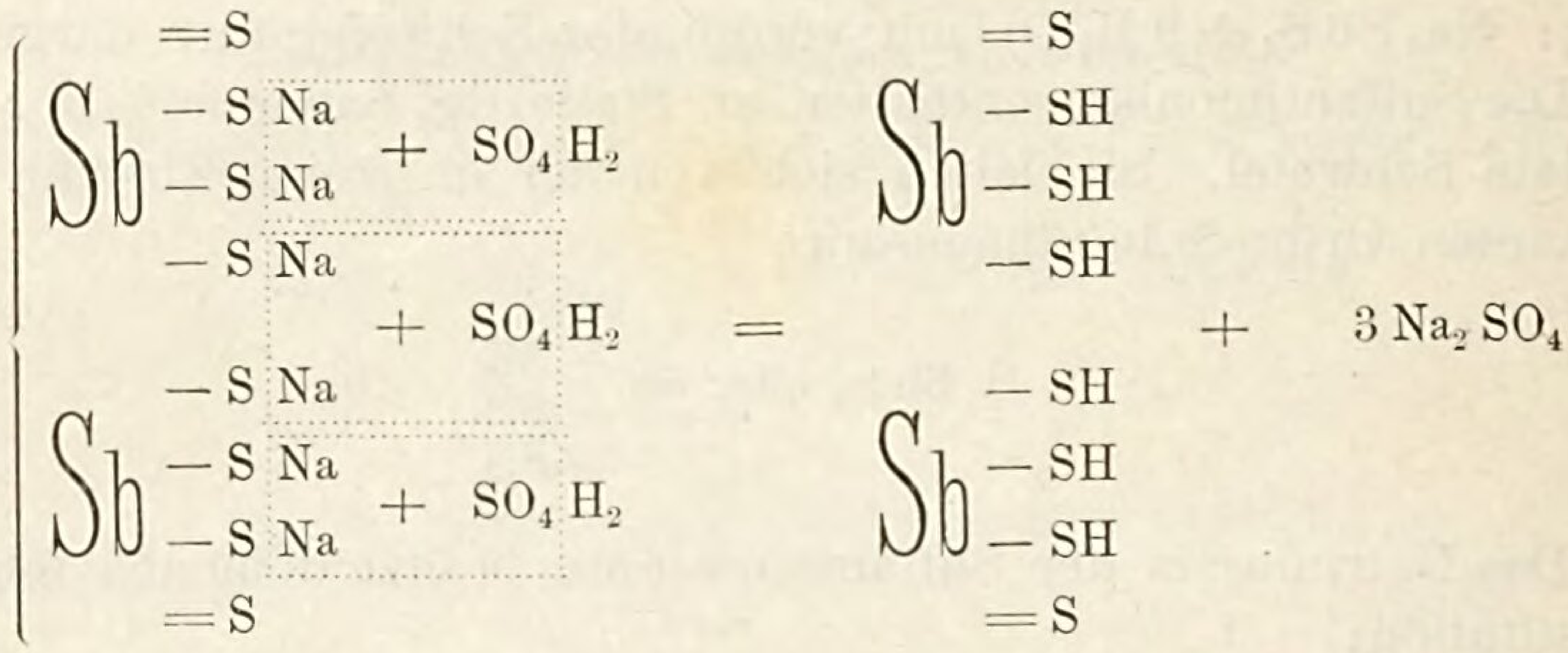
Neben Natriumsulfantimoniat erhält man hierbei auch Natriummetantimoniat, welches ungelöst zurückbleibt:

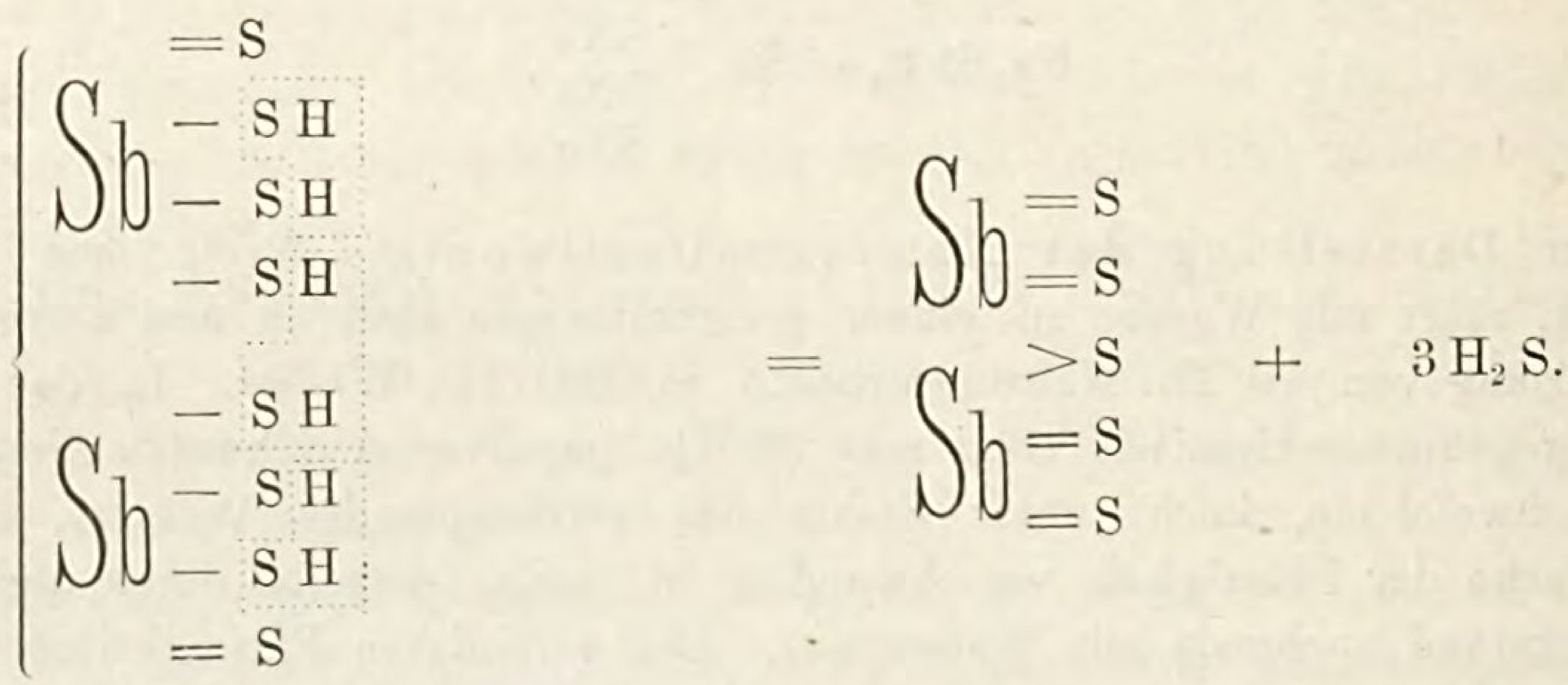
$$\underbrace{4Sb_2S_3}_{\text{Antimontrisulfid}} + \underbrace{8S}_{\text{Schwefel}} + \underbrace{18NaOH}_{\substack{\text{Natriumhydroxyd} \\ \text{(aus Kalk und} \\ \text{Natriumcarbonat} \\ \text{gebildet)}}} = \underbrace{5Na_3SbS_4}_{\text{Natriumsulfantimoniat}} + \underbrace{3NaSbO_3}_{\text{Natriummetantimoniat}} + \underbrace{9H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Zur Fällung des Goldschwefels löst man 26 Th. des frisch bereiteten, mit 9 Mol. Wasser krystallisirenden Natriumsulfantimoniats (Schlippe'schen Salzes) in 100 Th. kalten destillirten Wassers, verdünnt nach der Filtration auf 500 Th. und giesst diese Lösung unter stetem Umrühren in ein erkaltetes Gemisch von 9 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure und 200 Th. Wasser ein. Die Einwirkung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{2Na_3SbS_4}_{\text{Natriumsulfantimoniat}} + \underbrace{3H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Sb_2S_5}_{\text{Antimonpentasulfid}} + \underbrace{3Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{3H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}}$$

oder in Konstitutionsformeln ausgedrückt:





Es bildet sich also zunächst die Ortho-Sulfantimonsäure, H_3SbS_4, die im Augenblick ihres Entstehens unter Abgabe von Schwefelwasserstoff in dem angedeuteten Sinne zerfällt.

Der Niederschlag wird ausgepresst, möglichst vor Luft geschützt ausgewaschen und bei gelinder Wärme (gegen 30°) unter Lichtabschluss getrocknet.

Der Goldschwefel bildet ein feines, lockeres, orangerothes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether nicht löslich ist und von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid gelöst wird:

$$\underbrace{Sb_2S_5}_{\text{Antimonpentasulfid}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{2\,SbCl_3}_{\text{Antimontrichlorid}} + \underbrace{3\,H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{2\,S}_{\text{Schwefel.}}$$

Beim Erhitzen des Goldschwefels für sich im Proberohr sublimirt Schwefel und schwarzes Antimontrisulfid hinterbleibt. Schon beim Aufbewahren des Goldschwefels findet durch Einwirkung von Luft und Licht eine langsame Zersetzung statt, indem sich kleine Mengen schwefliger Säure, Schwefelsäure, unterschwefliger Säure neben Antimontrisulfid und Antimontrioxyd bilden. Ein derartig zersetzter Goldschwefel ertheilt beim Schütteln mit Wasser dem letzteren saure Reaktion.

Bor.

Boron. $B = 11$.

Dreiwerthig.

Davy in England und Gay-Lussac und Thénard in Frankreich schieden 1808 aus der damals bereits seit 100 Jahren bekannten Borsäure das Bor ab. Wöhler und Deville stellten es Mitte der fünfziger Jahre krystallisirt dar.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur vor als Borsäure und in Form von Salzen derselben (Boraten). Die in fester Form sich findende Borsäure heisst Sassolin. Unter den borsauren Salzen sind besonders der Borax oder Tinkal ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$), der Boracit, ein Magnesiumborat, und der Borocalcit oder Datolith (Calciumborat) zu nennen.

Gewinnung. Glüht man Borsäureanhydrid mit Natrium, so erhält man das Bor in amorphem Zustande:

$$\underbrace{2\,B_2O_3}_{\text{Borsäureanhydrid}} + \underbrace{6\,Na}_{\text{Natrium}} = \underbrace{2\,Na_3BO_3}_{\text{Natriumborat}} + \underbrace{2\,B}_{\text{Bor.}}$$

Verwendet man an Stelle des Natriums Aluminium, so löst sich das abgeschiedene Bor anfangs in dem überschüssigen geschmolzenen Aluminium auf und schiesst beim Erkalten in glänzenden Krystallen heraus. Dieselben sind jedoch durch einen Gehalt an Aluminium und Kohlenstoff verunreinigt. Man kann amorphes Bor auch durch Glühen eines innigen Gemisches von Borsäure oder Borax mit Magnesiumpulver, Auswaschen des Glührückstandes mit Wasser und nachfolgend mit Salzsäure gewinnen.

Eigenschaften. Das amorphe Bor bildet ein abfärbendes, kastanienbraunes Pulver vom spec. Gew. 2,45, welches, an der Luft erhitzt, zu Borsäureanhydrid verbrennt. Das krystallisirte Bor bildet in völlig reinem Zustande farblose, quadratische Prismen, welche nahezu die Härte, den Glanz und das Lichtbrechungsvermögen des Diamanten besitzen und daher auch wohl Bordiamanten genannt werden. Beim Glühen an der Luft ist das krystallisirte Bor beständig.

Schmilzt man dasselbe mit Kalium- oder Natriumhydroxyd, so wird es, gleichwie das amorphe Bor, unter Wasserstoffentwicklung in borsaures Salz übergeführt.

Verbindung des Bors mit Sauerstoff.

Oxyd.		Hydroxyde.	
$\overset{III}{B_2O_3}$ oder $\begin{matrix} B=O \\ >O \\ B=O \end{matrix}$	Bortrioxyd (Borsäureanhydrid)	H_3BO_3 oder $B\begin{matrix} -OH \\ -OH \\ -OH \end{matrix}$	Borsäure;

Von der Borsäure leiten sich ab:

$H_2B_4O_7$ oder $\begin{matrix} B=O \\ >O \\ B-OH \\ >O \\ B-OH \\ >O \\ B=O \end{matrix}$ Pyroborsäure (entstand. aus 4 Mol. Borsäure durch Austritt von 5 Mol. Wasser)

und

HBO_2 oder $B\begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix}$ Metaborsäure (entstand. aus 1 Mol. Borsäure durch Austritt v. 1 Mol. Wasser).

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3, entsteht durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen und bildet eine farblose, glasartig durchsichtige Masse. Erst bei Weissgluth verflüchtigt sich dieselbe; sie vermag die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben.

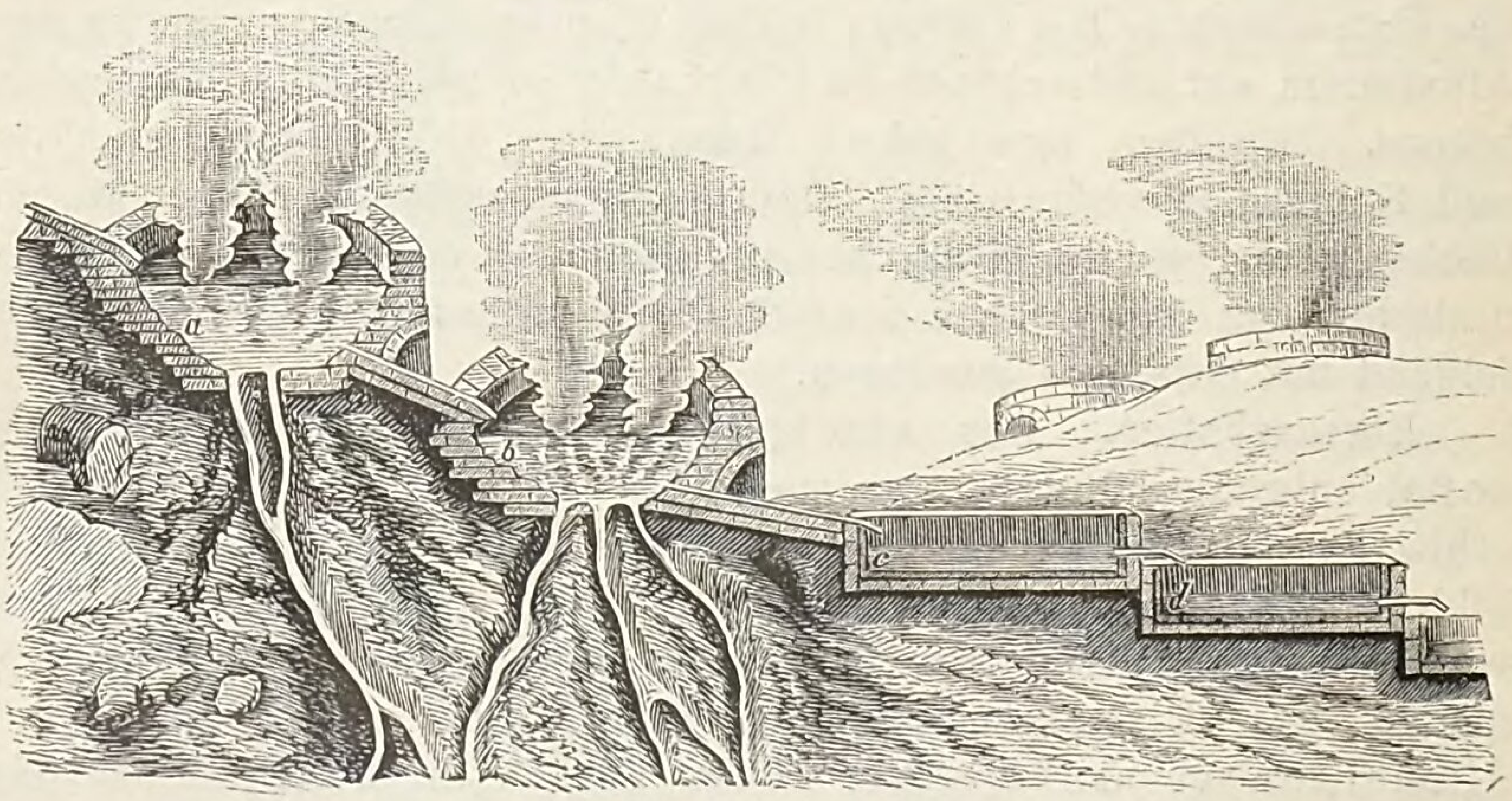


Fig. 44. Gemauerte Wasserbehälter zum Lösen der Borsäuredämpfe.

Borsäure, Acidum boricum, Acidum boracicum, H_3BO_3, wird aus den in den vulkanischen Gegenden Toscanas der Erde entströmenden, Borsäure führenden Dämpfen (Soffioni, Fumarolen) gewonnen, welche in kleine natürliche Teiche (Lagoni) oder in mit Wasser gefüllte gemauerte Bassins geleitet werden (Fig. 44).

Das gegen 2 Proc. Borsäure enthaltende Wasser wird in langen, flachen Bleipfannen, welche durch die Soffioni erwärmt werden, concentrirt, bis die Borsäure anfängt auszukrystallisiren.

Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure oder durch Zersetzen einer heissen concentrirten Lösung von Borax (Natriumpyroborat) mit Salpetersäure erhält man die Borsäure in grossen, farblosen, glänzenden Schuppen. Die Krystalle fühlen sich zwischen den Fingern gerieben fettig an, sie lösen sich in 25 Th. kalten, in 3 Th. heissen Wassers und in 15 Th. Weingeist. Die wässerige Lösung, mit Salzsäure versetzt, färbt Curcumapapier beim Eintrocknen braunroth; beim Besprengen mit Salmiakgeist geht die Färbung in blauschwarz über.

Die Borsäure verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen; es kann daher ihre wässerige Lösung ohne Verlust nicht eingedampft werden.

Die weingeistige Lösung der Borsäure brennt mit grüngesäumter Flamme; ebenso ist die Gas- oder Weingeistflamme aller flüchtigen Borverbindungen mit grünem Saum umgeben. Erhitzt man Borsäure auf 100°, so wird ein Molekül Wasser abgespalten, und es entsteht Metaborsäure:

$$\underbrace{H_3BO_3}_{\text{Borsäure}} = \underbrace{HBO_2}_{\text{Metaborsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Beim Erhitzen auf 140—150° erleidet die Borsäure einen weiteren Wasserverlust, und es entsteht Pyroborsäure oder Tetraborsäure:

$$\underbrace{4H_3BO_3}_{\text{Borsäure}} = \underbrace{H_2B_4O_7}_{\text{Pyroborsäure}} + \underbrace{5H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Borax ist das Natriumsalz der Pyroborsäure und entspricht der Formel $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$.

Kohlenstoff.

Carboneum. C = 12.

Vierwerthig.

Lavoisier erkannte 1788 den Kohlenstoff als eigenthümliches Element und wies nach, dass die Kohlensäure eine Verbindung desselben mit Sauerstoff ist. Auch wurde von Lavoisier der Diamant, welcher beim Verbrennen Kohlensäure liefert, als reiner Kohlenstoff erkannt.

Vorkommen und Eigenschaften. Der Kohlenstoff kommt in drei verschiedenen Formen in der Natur vor: als Diamant, als Graphit und als amorpher Kohlenstoff oder Kohle.

Der Diamant, der werthvollste aller Edelsteine, findet sich in Vorderindien, auf Borneo und Sumatra, in Südafrika, am Ural, in Kalifornien u. s. w., meist in einer eigenartigen Alluvialschicht, den sog. Diamantseifen, auch lose im Sande, seltener in Gesteinen. Er krystallisirt im regulären System und zeigt gewöhnlich gekrümmte Flächen und Kanten. Ein starkes Lichtbrechungsvermögen, einen eigenthümlichen Glanz verbindet er mit der grössten Härte. Sein spec. Gewicht beträgt 3,5. Er ist in reinem Zustande farblos, oft durch geringe Beimengungen roth, gelb, grün, blau, selbst schwarz gefärbt. Es giebt auch Diamanten mit gefärbten Punkten oder Flecken in farbloser Hauptmasse. Nach dem Grad der Farblosigkeit und Durchsichtigkeit wird das „Wasser" bestimmt, während man das durch das hohe Lichtbrechungsvermögen hervorgerufene prächtige Farbenspiel das „Feuer" des Diamanten nennt.

Trotz seiner grossen Härte besitzt er nur geringe Festigkeit; er ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Er leitet die Wärme schlecht und ist ein Nichtleiter der Elektricität. An der Luft oder im Sauerstoff stark erhitzt, verbrennt er unter grosser Lichtentwicklung zu Kohlendioxyd.

Der Diamant wird mit seinem eigenen Pulver geschliffen, nachdem er vorher mit Hilfe eines feinen, messerförmigen Meissels gespalten („geschnitten") ist. Die Kunst der Diamantschneiderei, welche besonders in Amsterdam eine hohe Ausbildung erfahren hat, bezweckt die Beseitigung fehlerhafter Stellen und die Herstellung von Flächen (Facetten). Die geschätzteste Form der Schmuckdiamanten ist die Brillantform. —

Der Graphit, Graphites, Plumbago, Reissblei, ist auf den Lagern des Urgebirges, dem Granit und Gneiss, in der Natur häufig anzutreffen. Sein Hauptvorkommen ist in Deutschland bei Passau, ferner in Böhmen, Mähren, auf Grönland, in Kalifornien, in Sibirien, auf Ceylon u. s. w. Er bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende Massen, welche das spec. Gewicht 1,84—2,25 haben, eine weiche Beschaffenheit besitzen und stark abfärben (daher seine Anwendung als Füllmasse der Bleistifte). Graphit leitet die Wärme und die Elektricität gut und wird wegen der letzteren Eigenschaft in der Galvanoplastik angewendet. Da Graphit hohe Hitzegrade auszuhalten vermag, formt man auch Schmelztiegel (Graphittiegel, Passauer Tiegel) daraus.

In Form hexagonaler Tafeln wird der Graphit künstlich gewonnen durch Auflösen von amorphem Kohlenstoff in geschmolzenem Eisen und langsames Erkaltenlassen desselben. —

Amorpher Kohlenstoff oder Kohle findet sich in der Natur

als Zersetzungsstoff organischer Körper. Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthracit sind solche, hinsichtlich ihrer Bildung verschiedenen Zeitabschnitten angehörende Vorkommnisse. Von diesen entsteht der **Torf** noch heutzutage durch Zersetzung der sog. Torfmoose (Sphagnum-Arten).

Die **Braunkohlen** sind zufolge der allmählichen Verkohlung versunkener Wälder gebildet worden. Der Bau des durch Vermoderung veränderten Holzes lässt sich häufig noch gut erkennen und deutet darauf hin, dass dasselbe hauptsächlich von Pflanzen der Familien der Coniferen und Palmen abstammt, doch haben auch Laubhölzer zur Entstehung der Braunkohlen beigetragen.

Je nach dem Grade der vorgeschrittenen Verkohlung und nach ihrem Aussehen unterscheidet man mehrere Arten, von denen die jüngste Bildung von faseriger Beschaffenheit ist und wegen ihres dem Holze ähnlichen Aussehens den Namen Lignit führt, während die zweifellos älteste Bildung, die Pechbraunkohle oder Glanzkohle, Gagat heisst.

Der Torf enthält 50—60 Proc. Kohlenstoff; in den Braunkohlen schwankt der Kohlenstoffgehalt zwischen 60 und 75 Proc. Die Braunkohlen werden nur zum kleineren Theil als Heizmaterial verwendet; der trockenen Destillation unterworfen, liefern sie eine Reihe der werthvollsten Stoffe (Paraffin, Solaröl, Photogen, Kreosot, Grude). Pulverige und erdige Braunkohle wird, zuweilen unter Zusätzen von Theer, in besonderen Pressvorrichtungen zu Briquettes verarbeitet.

Die **Steinkohlen** gehören einer noch viel älteren Zeit als die Braunkohlen an und sind durch die verkohlende Zersetzung von Pflanzen gebildet worden, welche der Klasse der Baumfarne entstammen. Die mächtigen Stämme sind vielfach übereinander geschichtet und durch eigenen Druck, sowie durch andere Naturkräfte zusammengepresst worden, so dass nach der vor sich gegangenen Verkohlung von dem Bau des Holzes nur noch wenig zu erkennen ist. Die Steinkohlen besitzen eine schwarze, zumeist glänzendschwarze Farbe und lassen sich leicht in kleinere Stücke mit eckigen scharfen Kanten zerschlagen. Der Gehalt an Kohlenstoff beträgt 75—90 Proc. Sie finden sich oft in grossen Ablagerungen (in Schichten Steinkohlenflötze genannt) in Deutschland (Oberschlesien, Zwickau, Oelsnitz, Ruhr- und Saargegend), Oesterreich, Belgien, Frankreich, und besonders England (Newcastle, Leeds, Manchester, Sheffield) und Russland (Donezgebiet).

Der Hauptmenge nach wird die Steinkohle zu Heizzwecken verwendet. Der gewaltige Aufschwung, den die Industrie im Laufe

dieses Jahrhunderts genommen hat, ist in erster Linie auf die allgemeinere Verwendung der Steinkohle als Heizstoff für die Dampfkessel zurückzuführen. Ausserdem dient dieselbe zur Bereitung von Leuchtgas und liefert im Gefolge hiervon eine Reihe werthvoller Nebenstoffe, von denen der Steinkohlentheer der Ausgangskörper für eine grosse Anzahl organischer Verbindungen, insbesondere der Farbstoffbasen und der Karbolsäure, des weiteren das Gas- oder Ammoniakwasser der Ausgangspunkt für die Gewinnung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze bilden. In den Destillirgefässen, in welchen die Steinkohlen zwecks Gewinnung der genannten Körper der trockenen Destillation unterworfen werden, hinterbleibt schliesslich eine schwammige Kohle, der Coaks, welcher als Brennstoff Verwendung findet.

Die älteste fossile Kohle ist der Anthracit mit einem Gehalt von gegen 95 Proc. Kohlenstoff. Die glänzenden schwarzen Massen haben einen muscheligen Bruch.

Der auf künstlichem Wege durch Verkohlung hergestellte Kohlenstoff führt je nach seiner Herkunft verschiedene Namen. So unterscheidet man zwischen Holzkohle, die durch Aufschichten von Holzstücken und langsames Verschwelen in mit Erde bedeckten Haufen, den Meilern, hergestellt wird, zwischen Russ (durch unvollständige Verbrennung von Kienholz, Theer, die feineren Sorten durch Verbrennung von Naphtalin, Kampher, Sesamöl und sonstigen Oelen erhalten) und Thierkohle. Letztere wird durch Erhitzen von Blut oder von entfetteten Knochen (Blutkohle und Knochenkohle) bereitet.

Die poröse Kohle hat die Eigenschaft, Gase in sehr reichlicher Menge in sich aufzunehmen (zu absorbiren) und beim Erhitzen wieder abzugeben. Hierzu ist sowohl die Holzkohle wie auch ganz besonders die Knochenkohle befähigt. Die letztere, wie überhaupt Thierkohle, vermag ferner organische Riech- und Farbstoffe, Alkaloide und Glykoside aus Lösungen zu binden, dieselben also geruch- oder farblos zu machen oder zu entbittern. Die Anwendung der Thierkohle zum Entfärben von Flüssigkeiten (in den Zuckerfabriken), zur Verbesserung des Trinkwassers (Kohlefilter), zum Haltbarmachen des Fleisches u. s. w. ist daher eine sehr weitgehende.

An der Luft erhitzt, verbrennt die Kohle unter starker Wärmeentwickelung zu Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid). Da sie bei Glühhitze vielen Metalloxyden den Sauerstoff zu entziehen vermag, so dient sie als wichtiges Reduktionsmittel bei der Gewinnung der Metalle.

Die Verbindungen, welche der Kohlenstoff besonders mit den Elementen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff eingeht, erreichen eine so ungeheure Ausdehnung, dass sie in einem besonderen Rahmen behandelt zu werden pflegen. Man bezeichnet diesen Theil der Chemie als „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" oder „Organische Chemie".

In dem „anorganischen Theil" werden daher nur einige wenige Verbindungen des Kohlenstoffs betrachtet, deren Kenntniss zum Verständniss einer Anzahl Vorgänge in dem Gebiete der anorganischen Chemie nothwendig erscheint. Es sind dies die Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff und Schwefel.

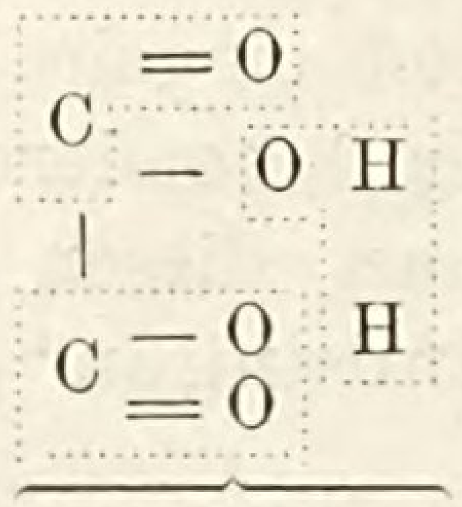
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff bildet mit dem Sauerstoff folgende Oxyde:

Oxyde.		Hydroxyde.
CO oder $\overset{IV}{C}=O$	Kohlenoxyd.	
CO_2 oder $\overset{IV}{C}\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$	Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid).	Das Hydrat des Kohlendioxyds ist im freien Zustande nicht bekannt. Es leiten sich jedoch von dem hypothetischen Ausdruck $C\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ Kohlensäure zwei Reihen von Salzen ab, je nachdem ein oder beide Hydroxylwasserstoffatome durch Metallatome ersetzt sind. In ersterem Falle entstehen die sauren kohlensauren Salze (Bicarbonate), in letzterem Falle die Neutralsalze.

Kohlenoxyd, CO, bildet sich durch unvollständige Verbrennung von Kohle bei mangelndem Luftzutritt. So entsteht durch zu frühzeitiges Schliessen der Ofenklappe in den mit Kohlen geheizten Oefen als Verbrennungsprodukt Kohlenoxyd, das wegen seiner grossen Giftigkeit selbst in kleiner Menge eingeathmet das Leben gefährdet. Es bildet mit dem Hämoglobin des Blutes eine Verbindung (Kohlenoxyd-Hämoglobin).

In reinem Zustande erhält man Kohlenoxyd beim Erwärmen von Oxalsäure mit Schwefelsäure:



Oxalsäure ($C_2H_2O_4$) = CO (Kohlenoxyd) + H_2O (Wasser) + CO_2 (Kohlendioxyd).

Die Schwefelsäure wirkt wasserentziehend auf die Oxalsäure ein und zerlegt dieselbe in der angedeuteten Weise. Man leitet das Gas durch Kalilauge, um das nebenher gebildete Kohlendioxyd zu binden, und fängt das Kohlenoxyd über Wasser auf.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas, welches angezündet mit blassblauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt. Mit Chlor vereinigt es sich unter Einfluss des Sonnenlichtes zu Kohlenoxychlorid, $COCl_2$, jenem erstickend riechenden Gas, welches auch bei der Zersetzung des Chloroforms gebildet wird und unter dem Namen Phosgengas bekannt ist.

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO_2, findet sich in der atmosphärischen Luft (durchschnittlich zu 0,04 Proc.), in vielen Mineralwässern und in kleinen Mengen in den Quellwässern. In vulkanischen Gegenden entströmt es gasförmig der Erde. In Form kohlensaurer Salze, besonders als Calciumcarbonat (Kreide, Marmor, Kalkstein) und Magnesiumcarbonat (Magnesit) bildet es mächtige Lager auf der Erde.

Man gewinnt das Kohlendioxyd, indem man

1. Calciumcarbonat (Kalkstein) glüht:

$$\underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} = \underbrace{CaO}_{\substack{\text{Calciumoxyd}\\ \text{(Aetzkalk)}}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

2. Calciumcarbonat oder andere Carbonate mit verdünnter Mineralsäure (Salzsäure) zersetzt:

$$\underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Das Kohlendioxyd entweicht hierbei unter heftigem Aufbrausen. Zur Gewinnung im Grossen glüht man Coaks in einem Luftstrom.

Das Kohlendioxyd ist ein farbloses, etwas stechend riechendes, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spec. Gew. 1,524 (Luft = 1). Zufolge seiner specifischen Schwere schichtet sich das Gas beim Ausströmen in die Luft zunächst unter dieselbe.

Unter starkem Druck (36 Atmosphären bei 0° oder 50—60 Atmosphären bei mittlerer Temperatur) lässt es sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die in Stahlcylinder eingeschlossen unter dem Namen „flüssige Kohlensäure" einen wichtigen Handelsartikel bildet.

Lässt man das verflüssigte Kohlendioxyd an der Luft verdunsten, so erzeugt es eine Kälte von gegen — 80° und wird dabei selbst in eine lockere, schneeartige, bei — 57° wieder schmelzende Masse umgewandelt.

Das Kohlendioxyd ist, da es bereits selbst das Erzeugniss einer vollständigen Verbrennung ist, nicht brennbar und unterhält ebenso wenig das Brennen anderer Körper. Lebende Wesen ersticken darin. Schon 1—2 Procent Kohlendioxyd der atmosphärischen Luft beigemengt, machen dieselbe zum Athmen ungeeignet. Die von vielen Menschen angefüllten Räume (Schulzimmer, Versammlungsräume, Gastwirthschaften) müssen daher gut gelüftet werden, um eine grössere Ansammlung von Kohlendioxyd zu verhüten. Von Wasser wird das Kohlendioxyd in erheblicher Menge gelöst; bei 0° werden gegen 1,75 Raumtheile, bei 15° ein gleicher Raumtheil aufgenommen. Bei vermehrtem Druck nimmt das Lösungsvermögen des Wassers für Kohlendioxyd in der Weise zu, dass bei 2, 3, 4 Atmosphären Druck nahezu 2, 3, 4 Raumtheile an Gas gelöst werden. Hebt man den Druck auf, so entweicht Kohlendioxyd unter Aufbrausen. Hierauf beruht das Moussiren von Selters- und Sodawasser, des Champagners, Bieres und anderer kohlensäurehaltigen Getränke.

Erhitzt man eine kohlensäurehaltige Flüssigkeit, so wird die Gesammtmenge des gelösten Kohlendioxyds ausgetrieben.

Zur Erkennung des Gases benutzt man sein Verhalten gegen Kalk- oder Barytwasser, in welchem es die Bildung unlöslicher kohlensaurer Salze (Calcium- oder Baryumcarbonat) bewirkt und deshalb in den betreffenden Lösungen eine Trübung hervorruft. Ein an einem Glasstab hängender Tropfen Kalkwasser wird in einer Kohlensäureatmosphäre bald undurchsichtig.

Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, Alcohol Sulfuris, CS_2 oder $\overset{IV}{C}\begin{matrix}=S\\=S\end{matrix}$, bildet sich beim Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen. Der destillirende rohe Schwefelkohlenstoff wird von beigemengtem Schwefel, Schwefelwasserstoff und von Kohlenwasserstoffen in der Weise be-

freit, dass man wiederholt unter Zugabe von Kalk, Blei- oder Kupfersalzen oder etwas metallischem Quecksilber destillirt.

Das völlig reine Kohlendisulfid ist eine farblose, stark lichtbrechende, nur wenig riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,272. Der Siedepunkt liegt bei 46°. In Wasser löst sich Kohlendisulfid nicht; sein Dampf ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

$$\underbrace{CS_2}_{\text{Kohlendisulfid}} + \underbrace{6\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{2\,SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

Fügt man Kohlendisulfid zu Alkalisulfiden (Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) hinzu, so entstehen **Sulfosalze** im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{CS_2}_{\text{Kohlendisulfid}} + \underbrace{K_2S}_{\text{Kaliummonosulfid}} = \underbrace{K_2CS_3{}^{*)}}_{\text{Sulfokohlensaures Kalium (Kaliumsulfocarbonat).}}$$

Der Schwefelkohlenstoff ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, gelben Phosphor, Jod, für Kautschuk, Fette, Oele, Harze u. s. w. und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der Technik.

Silicium.

Si = 28.

Vierwerthig.

Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius zuerst dargestellt, das krystallisirte erst 1854 von St. Claire-Deville und Wöhler.

Vorkommen. Das Silicium kommt nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselsäure und in Form von Salzen derselben in der Natur vor. Aus mehr oder weniger reinem Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid besteht der Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, der Feuerstein, Achat. Rauchtopas ist braungefärbter Bergkrystall, Amethyst violett gefärbter. Die Hauptbestandtheile des Thons, des Feldspaths, Granits, der Porcellanerde und vieler anderer Mineralien sind kieselsaure Salze.

Gewinnung und Eigenschaften. In amorphem Zustande erhält man das Silicium durch Glühen eines Gemenges von Kieselfluor-

*) Die Konstitution dieser Verbindungen entspricht derjenigen der kohlensauren Salze, nur ist die Stelle von Sauerstoff durch Schwefel vertreten: $\overset{IV}{C}\begin{cases}=S\\-SK\\-SK\end{cases}$.

kalium mit Kalium, Auskochen der erkalteten Reaktionsmasse mit Wasser und darauffolgend mit verdünnter Salzsäure. Krystallinisch wird das Silicium gewonnen durch Schmelzen von Aluminium mit der 25fachen Menge Kieselfluornatrium.

Amorph bildet das Silicium ein dunkelbraunes, glanzloses Pulver, krystallisirt schwarze, glänzende Oktaëder oder sechsseitige Blättchen.

Verbindungen des Siliciums mit Sauerstoff.

Oxyde:

SiO_2 oder $\overset{IV}{Si}\begin{matrix}=O\\=O\end{matrix}$ Siliciumdioxyd od. Kieselsäureanhydrid.

Hydroxyde:

H_4SiO_4 oder $Si\begin{matrix}-OH\\-OH\\-OH\\-OH\end{matrix}$ Orthokieselsäure (in reinem Zustd. nicht bekannt)

H_2SiO_3 oder $Si\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$ Metakieselsäure.

Die in der Natur vorkommenden kieselsauren Salze leiten sich nur zum kleinsten Theil von den vorstehenden Hydroxyden ab, während die Mehrzahl anhydrische Säuren zur Grundlage hat, die aus zwei oder mehreren Molekülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind und den Namen Polykieselsäuren führen. Man unterscheidet demnach

Di-Kieselsäuren $\begin{cases}2\,Si(OH)_4 - H_2O = H_6Si_2O_7\\ 2\,Si(OH)_4 - 2H_2O = H_4Si_2O_6\\ 2\,Si(OH)_4 - 3H_2O = H_2Si_2O_5\end{cases}$

Tri-Kieselsäuren $\begin{cases}3\,Si(OH)_4 - 2H_2O = H_8Si_3O_{10}\\ 3\,Si(OH)_4 - 4H_2O = H_4Si_3O_8\\ 3\,Si(OH)_4 - 5H_2O = H_2Si_3O_7\end{cases}$

u. s. w.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2, findet sich, wie erwähnt, als Bergkrystall, Quarz u. s. w. in der Natur und wird auf künstlichem Wege durch Glühen der Kieselsäuren als ein weisses Pulver erhalten. Von letzteren gewinnt man die

Metakieselsäure, H_2SiO_3, als gallertige Masse beim Versetzen eines löslichen kieselsauren Salzes (Kaliwasserglas, K_2SiO_3, oder Natronwasserglas, Na_2SiO_3,) mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Die Salze der Kieselsäuren heissen Silicate.

II.

Die Metalle.

Von den vorhergehend betrachteten Elementen, den Metalloiden, lassen sich die nachfolgenden, die Metalle, durch eine scharfe Grenze nicht scheiden. Einige Elemente können ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten nach sowohl den Metalloiden, wie den Metallen beigezählt werden, z. B. das Arsen, Antimon, Zinn. Die Eintheilung der Elemente in die erwähnten beiden Gruppen muss demnach als eine willkürliche bezeichnet werden. Wenn trotzdem von der Mehrzahl der Chemiker diese Gruppeneintheilung aufrecht erhalten wird, so geschieht das aus rein praktischen Gründen. Als wichtigster chemischer Unterschied zwischen Metalloiden und Metallen wird geltend gemacht, dass die Sauerstoffverbindungen der ersteren sauren Charakter, die Sauerstoffverbindungen der Metalle hingegen vorwiegend basischen Charakter besitzen.

Die Metalle kommen in der Natur nur selten in elementarem Zustande (gediegen) vor. Meist sind sie mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor oder anderen Elementen verbunden.

Aus den Sauerstoffverbindungen, den Metalloxyden, lassen sich die Metalle mit nur wenigen Ausnahmen durch Glühen mit Kohle abscheiden (reduciren). Die Schwefelverbindungen, Metallsulfide, werden zur Gewinnung der Metalle entweder durch Erhitzen mit anderen billigeren Metallen (Eisen) zersetzt oder durch Rösten an der Luft in Oxyde übergeführt, welche dann weiter durch Kohle reducirbar sind. Einige Metalle muss man aus ihren Chloriden durch andere Metalle abscheiden, und die Gewinnung einer weiteren Gruppe gelingt endlich nur auf dem Wege der Elektrolyse.

Die Metalle besitzen meist einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz, und sind mit Ausnahme von Gold und Silber, welche in ganz dünnen Blättchen etwas Licht durchlassen, undurchsichtig. Metalle sind gute Leiter der Wärme und Elektricität.

Die meisten Metalle sind zähe und geschmeidig und lassen sich zu Platten ausschlagen oder zu Drähten ausziehen. — Das specifische Gewicht der Metalle bewegt sich zwischen weiten

Grenzen. Das leichteste Metall ist das Lithium mit dem spec. Gew. 0,59, das schwerste das Osmium mit dem spec. Gew. 21,4. Auch nach der Grösse des specifischen Gewichtes hat man eine Eintheilung der Metalle getroffen, indem diejenigen mit einem weniger als 5 betragenden specifischen Gewicht Leichtmetalle genannt werden gegenüber den Schwermetallen, deren specifisches Gewicht ein höheres ist. Dieser Eintheilung ist bei der folgenden Betrachtung der Metalle Rechnung getragen worden.

Die früher gebräuchliche Eintheilung der Metalle in edle und unedle bezog sich auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff, mit welchem einige, und zwar die edlen Metalle (Gold, Silber, Platin, Quecksilber) sich nicht direkt verbinden, und deren auf anderem Wege dargestellte Sauerstoffverbindungen den Sauerstoff schon beim Erhitzen wieder abgeben. Unedle Metalle sind z. B. Eisen, Kupfer, Blei.

Alle Metalle sind schmelzbar, einige schon bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen, wie Zinn, Blei, Wismuth, andere bei sehr hohen. Das Platin lässt sich nur im Knallgasgebläse verflüssigen.

Durch Zusammenschmelzen verschiedener Metalle erhält man vollkommen gleichartige Körper, die Legirungen, die aber nicht in allen Fällen nur als mechanische Gemische, sondern zuweilen als chemische Verbindungen aufgefasst werden müssen. Die Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen führen den Namen Amalgame. Natriumamalgam ist eine Legirung von Natrium mit Quecksilber, Zinnamalgam eine solche von Zinn mit Quecksilber u. s. w. Die Amalgame geben bei stärkerem Erhitzen das Quecksilber wieder ab.

Eintheilung der Metalle.

a) Leichtmetalle.

Einwerthige:	Kalium, Natrium, Lithium, Rubidium, Caesium (Alkalimetalle).
Zweiwerthige:	Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium (Erdalkalimetalle).
Dreiwerthige:	Aluminium.

b) Schwermetalle.

Einwerthige:	Silber.
Zweiwerthige:	Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber.
Dreiwerthige:	Wismuth, Gold (drei- und fünfwerthig).
Vierwerthige:	Eisen, Mangan (vier- und sechswerthig), Nickel, Kobalt (zwei- und vierwerthig), Chrom (zwei-, vier- und sechswerthig), Platin, Zinn (zwei- und vierwerthig).
Sechswerthige:	Molybdän, Wolfram, Uran.

a) Leichtmetalle.

Kalium.

Kalium. K = 39.

Einwerthig.

Das Kalium wurde im Jahre 1807 von Humphrey Davy durch Zerlegung von Kaliumhydroxyd, auf welches der Strom einer starken Volta'schen Säule einwirkte, zuerst dargestellt.

Vorkommen. Das Kalium kommt in seinen Verbindungen sehr verbreitet in der Natur vor. In Verbindung mit Kieselsäure findet es sich in verschiedenen Mineralien, so im Granit, Feldspath, Glimmer. Durch Verwitterung derselben gelangt das kieselsaure Kaliumsalz in die Ackererde und wird von den Pflanzen aufgenommen, in welchen das Kalium, an verschiedene Säuren (Pflanzensäuren) gebunden, sich wiederfindet. Beim Veraschen der Landpflanzen gehen die pflanzensauren Kaliumsalze in kohlensaures Kalium (Pottasche) über, das durch Wasser der Asche entzogen werden kann. In den Stassfurter Abraumsalzen kommen grosse Mengen Kaliumsalze vor, besonders Kaliumchlorid (Sylvin), Kalium-Magnesiumchlorid (Carnallit) u. s. w., welche zur Darstellung der verschiedenen Kaliumverbindungen des Handels vorzugsweise benutzt werden.

Gewinnung. Ein inniges Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle (gewöhnlich durch Verkohlung von Weinstein erhalten) wird in schmiedeeisernen Retorten bei Weissgluth der Destillation unterworfen:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kalium-carbonat}} + \underbrace{2\,C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{2\,K}_{\text{Kalium}} + \underbrace{3\,CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Die entweichenden Kaliumdämpfe werden unter Steinöl in einer flachen eisernen Vorlage aufgefangen. Man muss gut abkühlen, damit das dampfförmige Kalium schnell erstarrt und der Gefahr der Bildung von Kohlenoxydkalium entgeht, einer Verbindung, welche das Abzugsrohr verstopft und zu heftigen Explosionen Veranlassung geben kann. Zwecks Reinigung wird das Metall nach Befeuchten mit Steinöl nochmals destillirt.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein stark glänzendes, silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches sich mit dem Messer leicht schneiden lässt. Es schmilzt bei 62,5°.

Durch den Sauerstoff der Luft oxydirt es sich sogleich und überzieht sich mit einer weissen Oxydschicht. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so wird letzteres mit grosser Heftigkeit zersetzt:

$$\underbrace{K}_{\text{Kalium}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Der frei werdende Wasserstoff entzündet sich und brennt in Folge kleiner Mengen verdampfenden Kaliums mit violetter Flamme, Seiner leichten Oxydirbarkeit halber wird das Metall unter sauerstofffreien Flüssigkeiten (Steinöl) aufbewahrt.

Verbindungen des Kaliums mit den Halogenen.

Kaliumchlorid. Kaliumbromid. Kaliumjodid.

Kaliumchlorid, Chlorkalium, Kalium chloratum, KCl, findet sich in grossen Lagern, besonders in Vereinigung mit Magnesiumchlorid (Carnallit), in den Stassfurter Abraumsalzen und dient zur Darstellung der meisten Kaliumverbindungen des Handels. Dampft man eine durch Auflösen von Kaliumcarbonat in Salzsäure hergestellte Lösung von Kaliumchlorid:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{2\,KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

auf dem Wasserbade zur Trockene, so erhält man ein weisses, an der Luft schnell feucht werdendes, leicht wasserlösliches Salz.

Kaliumbromid, Bromkalium, Kalium bromatum, KBr. Man trägt in eine wässerige Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) Brom so lange ein, bis eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit bestehen bleibt:

$$\underbrace{6\,KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{6\,Br}_{\text{Brom}} = \underbrace{5\,KBr}_{\text{Kaliumbromid}} + \underbrace{KBrO_3}_{\text{Kaliumbromat (bromsaures Kalium)}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser,}}$$

dampft die Flüssigkeit zur Trockene ein, vermischt mit dem achten Theil Kohlenpulver und glüht in einem bedeckten Tiegel, um das nach obiger Reaktion nebenher gebildete bromsaure Kalium gleichfalls in Bromid überzuführen:

$$\underbrace{KBrO_3}_{\text{Kaliumbromat}} + \underbrace{3\,C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{KBr}_{\text{Kaliumbromid}} + \underbrace{3\,CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und zur Krystallisation abgedampft, worauf das Kaliumbromid in grossen, farblosen, würfelförmigen, glänzenden, luftbeständigen Krystallen erhalten wird, welche von 2 Th. Wasser und von 200 Th. Weingeist gelöst werden.

Kaliumjodid, Jodkalium, Kalium jodatum, KJ. Die Darstellung geschieht in entsprechender Weise, wie die des Kaliumbromids. Das Kaliumjodid bildet farblose, würfelförmige, an der Luft nicht feucht werdende Krystalle, welche sich in 0,75 Th. Wasser und in 12 Th. Weingeist lösen.

Oxyd und Hydroxyd des Kaliums.

Kaliumoxyd. Kaliumhydroxyd.

Kaliumoxyd, Kali, K_2O, entsteht beim Erhitzen von metallischem Kalium an trockener Luft und bildet eine grauweisse, in Wasser unter starker Erhitzung zu Kaliumhydroxyd sich lösende Masse.

Kaliumhydroxyd, Kalihydrat, Aetzkali, Kalium hydricum, Kali causticum, KOH. Die Darstellung desselben geschieht durch Behandeln von frisch gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) mit Kaliumcarbonatlösung:

$$\underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{Calcium-hydroxyd}} + \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kalium-carbonat}} = \underbrace{2\,KOH}_{\text{Kalium-hydroxyd}} + \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calcium-carbonat.}}$$

Man löst 2 Th. Kaliumcarbonat in 12 Th. destillirten Wassers, erhitzt zum Sieden und trägt nach und nach einen Kalkbrei ein, welcher durch Behandeln von 1 Th. Calciumoxyd (Aetzkalk) mit 4 Th. Wasser bereitet ist. Man hört mit dem Kochen auf, wenn eine abfiltrirte Probe auf Zusatz von Säuren nicht mehr aufbraust, ein Zeichen, dass sämmtliches Kaliumcarbonat zersetzt ist. Man überlässt bei Luftabschluss der Ruhe, zieht die klare Flüssigkeit ab und dampft sie entweder zu einer dickeren Lauge, Kalilauge, Liquor Kali caustici, oder zur Trockene ein. Geschieht das Eindampfen in eisernen Gefässen, so löst die Lauge, je concentrirter sie wird, Eisen auf. Das Abdampfen zur Trockene bewirkt man daher in Silbertiegeln und giesst das zwecks Befreiung der letzten Antheile Wasser bis zum Schmelzen erhitzte Kaliumhydroxyd in Silberformen aus. Es gelangt dann in Form weisser, leicht Feuchtigkeit anziehender Stangen von grösserer oder geringerer chemischer Reinheit unter dem Namen Kali causticum fusum in den Handel.

Das Kaliumhydroxyd schmilzt in der Rothglühhitze zu einer ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt und an kohlensäurehaltiger feuchter Luft bald zu einer Lösung von Kaliumcarbonat zerfliesst. Es reagirt stark alkalisch und wirkt sehr ätzend auf die Haut (daher Aetzkali genannt). Auch von Weingeist

wird das Kaliumhydroxyd gelöst. Man benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung eines sehr reinen Kaliumhydroxyds, indem man den Rohkörper in Weingeist löst, absetzen lässt und die klar abgezogene Lösung schnell zur Trockene verdampft. Das solcherart gereinigte Präparat führt den Namen Kali causticum alcohole depuratum.

Sauerstoffsalze des Kaliums.

Kaliumchlorat. Kaliumsulfate. Kaliumnitrat. Kaliumarsenit. Kaliumcarbonate. Kaliumsilicat.

Kaliumchlorat, Chlorsaures Kalium, Kalium chloricum, $KClO_3$. Entsprechend der Einwirkung von Brom oder Jod auf Kaliumhydroxyd vollzieht sich auch die Einwirkung des Chlors in der Hitze auf dasselbe:

$$\underbrace{6\,KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{5\,KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{KClO_3}_{\text{Kaliumchlorat}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Gemäss dieser Gleichung wird nur wenig Kaliumchlorat und viel werthloses Kaliumchlorid gebildet. Man stellt daher das Kaliumchlorat fabrikmässig vortheilhafter in der Weise dar, dass man das Chlor in ein heisses, dünnflüssiges Gemenge von Calciumhydroxyd und Kaliumchlorid einleitet. Das anfänglich entstehende Calciumchlorat setzt sich mit dem Kaliumchlorid zu Kaliumchlorat und Calciumchlorid um. Das schwer lösliche Kaliumchlorat krystallisirt aus dem erkaltenden Filtrat aus und wird so von dem leicht löslichen Calciumchlorid getrennt:

$$\left|\begin{aligned}&\underbrace{6\,Ca(OH)_2}_{\text{Calciumhydroxyd}} + \underbrace{12\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{5\,CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{Ca(ClO_3)_2}_{\text{Calciumchlorat}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}}\\&\underbrace{Ca(ClO_3)_2}_{\text{Calciumchlorat}} + \underbrace{2\,KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{2\,KClO_3}_{\text{Kaliumchlorat.}}\end{aligned}\right.$$

Das Kaliumchlorat bildet farblose, glänzende, blättrige oder tafelförmige Krystalle, welche in 16 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und in 130 Th. Weingeist löslich sind.

Das Kaliumchlorat schmilzt gegen 350^0, verliert Sauerstoff und geht zunächst in Kaliumperchlorat, dann unter vollständigem Verlust des Sauerstoffs in Kaliumchlorid (s. Sauerstoff S. 42) über.

Das Kaliumchlorat giebt an leicht oxydirbare Körper Sauerstoff ab und explodirt, mit Schwefel oder anderen brennbaren Körpern in Berührung, schon durch Schlag oder Stoss oft mit grösster Heftigkeit. Es ist daher grosse Vorsicht beim Umgehen mit

Kaliumchlorat oder anderen chlorsauren Salzen geboten! Die Verwendung des Kaliumchlorats in der Feuerwerkerei ist bekannt.

Kaliumsulfate. Das neutrale Sulfat, Schwefelsaures Kalium, Kalium sulfuricum, K_2SO_4, findet sich in vielen Mineralwässern, in grossen Mengen in den Stassfurter Abraumsalzen, meist mit Magnesiumsulfat zusammen als Schoenit, Kaïnit u. s. w.

Für den pharmaceutischen Gebrauch pflegt man kleinere Mengen Kaliumsulfat durch Abdampfen der durch verdünnte Schwefelsäure neutralisirten Kaliumcarbonatlösung darzustellen:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Das Kaliumsulfat krystallisirt in wasserfreien, farblosen, 4- bis 6seitigen Säulen, bei langsamer Krystallisation in doppelt 6seitigen Pyramiden (Fig. 45).

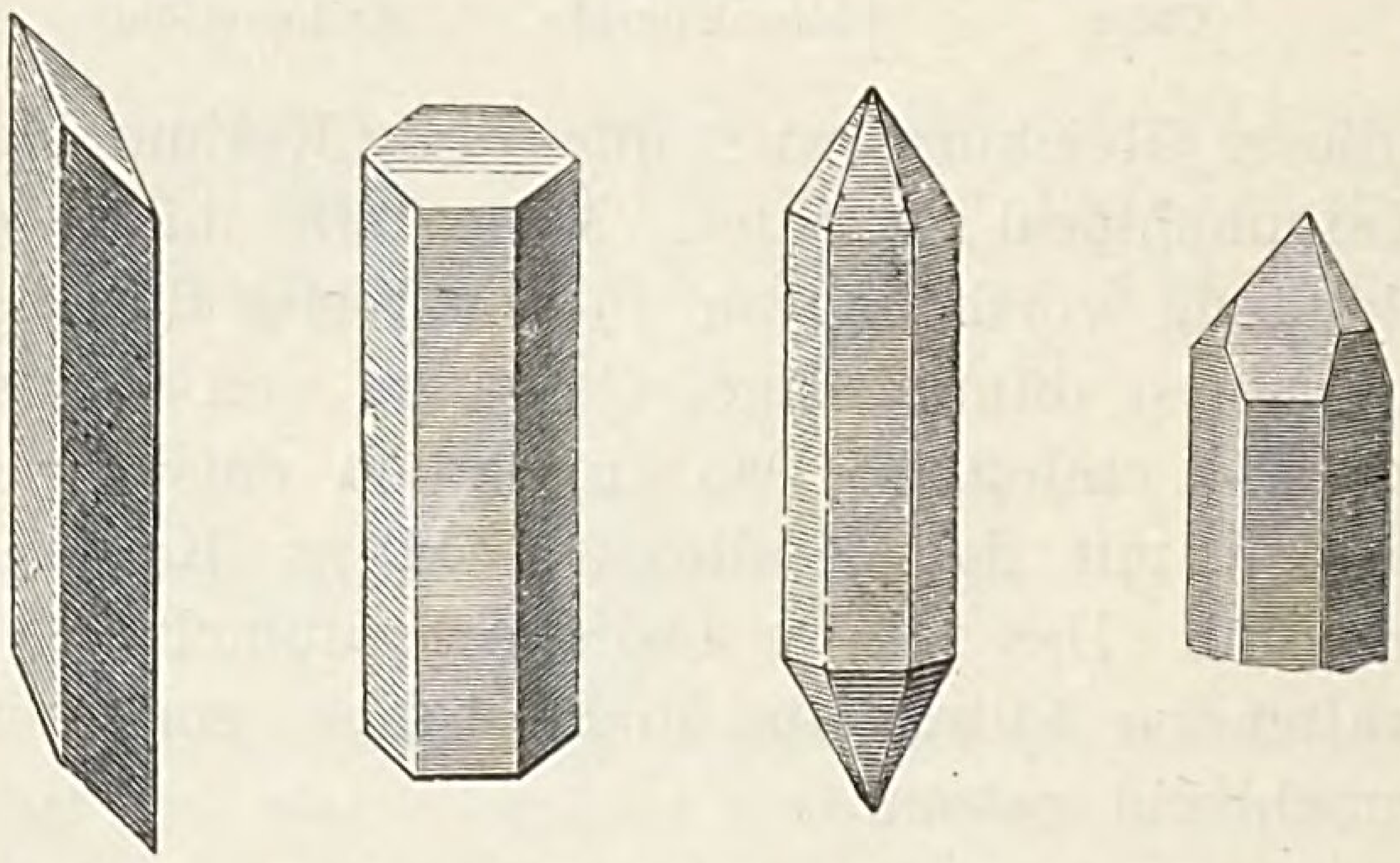


Fig. 45. Verschiedene Formen, in welchen Kaliumsulfat krystallisirt.

Das saure Sulfat, Saures schwefelsaures Kalium, Kalium bisulfuricum, $KHSO_4$, entsteht beim Vereinigen des neutralen Salzes mit einem gleichen Molekulargewicht freier Schwefelsäure und krystallisirt in farblosen, stark sauer schmeckenden Tafeln.

Kaliumnitrat, Salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, Salpeter, Kalium nitricum, KNO_3, bildet sich in der Natur, wo stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (oder anderen Basen) faulen. Salpetersaure Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums kommen daher in jeder Ackererde vor. In einigen Ländern (Aegypten, Bengalen) ist der Boden so reich daran, dass die Nitrate aus demselben auskrystallisiren (effloresciren). Feuchte Wände in der Nähe von Aborten bedecken sich oft mit einem weissen krystallinischen Ueberzug, der aus Calciumnitrat (Mauersalpeter) besteht.

Durch künstliche Herbeiführung der obigen Bedingungen zur Salpeterbildung gewinnt man, heutigen Tages allerdings nur noch in sehr beschränktem Maasse, das Kaliumnitrat in den sog. Salpeterplantagen.

Thierische stickstoffhaltige Abfälle werden mit Holzasche und Kalk zu lockeren Haufen aufgeschichtet. Dieselben ruhen auf einer Thonschicht und sind zum Schutz gegen den Regen überdacht. Man überlässt diese Haufen einige Jahre der Einwirkung der Luft und laugt die dann entstandenen salpetersauren Salze des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums mit Wasser aus. Man setzt die letzteren durch Hinzufügung von Kaliumcarbonat zu Kaliumnitrat um, dampft die klar abgezogene Lösung zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Wasser.

Seit einer längeren Reihe von Jahren wird zur Kaliumnitratdarstellung fast ausschliesslich das in Chile in grossen Lagern vorkommende Natriumnitrat (der Chilisalpeter) benutzt, welches man in heiss gesättigter Lösung mit Kaliumchlorid zusammenbringt. Man kocht die Lösung auf ein spec. Gew. von 1,5 ein, worauf sich Natriumchlorid auszuscheiden beginnt. Nach Entfernung desselben dampft man weiter ein, beseitigt die wiederum ausgeschiedenen neuen Mengen Natriumchlorid und bringt nunmehr das Kaliumnitrat zur Krystallisation. Man sammelt die Krystalle und krystallisirt sie nochmals aus Wasser um.

Die Umsetzung von Natriumnitrat durch Kaliumchlorid erfolgt im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{NaNO_3}_{\text{Natrium-nitrat}} + \underbrace{KCl}_{\text{Kalium-chlorid}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{KNO_3}_{\text{Kalium-nitrat.}}$$

Das Kaliumnitrat bildet farblose, luftbeständige, wasserfreie, prismatische Krystalle oder ein krystallinisches Pulver, welches in 4 Th. kalten und weniger als 0,5 Th. siedenden Wassers löslich, in Weingeist fast unlöslich ist.

Es schmilzt gegen 350°, verliert bei stärkerer Hitze Sauerstoff und geht in Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, Kalium nitrosum über:

$$\underbrace{KNO_3}_{\text{Kalium-nitrat}} = \underbrace{KNO_2}_{\text{Kalium-nitrit}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Beim Erhitzen mit Schwefel, Kohle und anderen brennbaren Körpern verpufft das Kaliumnitrat auf das Heftigste. Es dient zur Bereitung des Schiesspulvers.

Letzteres besteht aus einem innigen Gemenge von 75 Th. K., 11,5 Th. Schwefel und 13,5 Th. harzfreier Kohle. Die Wirkung des Schiesspulvers beruht

auf der plötzlichen Entwicklung grosser Mengen gasförmiger Körper, welche sich bei der Entzündung bilden und vorwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Sauerstoff u. s. w. bestehen. Neuerdings ist das alte Schiesspulver durch das sog. rauchlose oder rauchschwache Pulver verdrängt worden. Als Grundlage desselben dienen meist nitrirte organische Körper.

Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kaliumnitrat als Konservirungsmittel für Fleisch u. s. w. Anwendung.

Kaliumarsenit, Arsenigsaures Kalium, Kalium arsenicosum, $KAsO_2$. Die Salze der arsenigen Säure leiten sich meist von der meta-arsenigen Säure $As\begin{smallmatrix}=O\\-OH\end{smallmatrix}$ ab. Eine Lösung von Kaliummetarsenit ist unter dem Namen Liquor Kalii arsenicosi oder Solutio arsenicalis Fowleri officinell. Zu seiner Darstellung werden 1 Th. arseniger Säure, 1 Th. Kaliumcarbonat und 1 Th. Wasser bis zur völligen Lösung gekocht und sodann auf 100 Th. Flüssigkeit verdünnt:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{As_2O_3}_{\text{Arsentrioxyd}} = \underbrace{2\,KAsO_2}_{\text{Kaliummetarsenit}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Es stellt zufolge des starken Ueberschusses an Kaliumcarbonat eine alkalisch reagirende Flüssigkeit dar.

Kaliumcarbonate. Je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome des hypothetischen Kohlensäurehydrats durch Kalium ersetzt sind, unterscheidet man zwischen

$$\underbrace{C\begin{smallmatrix}=O\\-OH\\-OK\end{smallmatrix}}_{\substack{\text{Saurem Kaliumcarbonat}\\\text{(Kaliumbicarbonat)}}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C\begin{smallmatrix}=O\\-OK\\-OK\end{smallmatrix}}_{\text{Neutralem Kaliumcarbonat.}}$$

Kaliumbicarbonat, saures kohlensaures Kalium, doppeltkohlensaures Kalium, Kalium bicarbonicum, $KHCO_3$, wird erhalten durch Leiten von Kohlensäure über feuchtes, neutrales Kaliumcarbonat:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} = \underbrace{2\,KHCO_3}_{\text{Kaliumbicarbonat.}}$$

Die gebildeten Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und in einer Kohlensäureumgebung bei niedriger Temperatur getrocknet.

Das Kaliumbicarbonat bildet farblose, durchscheinende Krystalle,

welche in 4 Th. Wasser sich langsam lösen und in Weingeist unlöslich sind. Mit Säuren brausen sie lebhaft auf. Sie dienen u. a. zur Herstellung des Liquor Kalii acetici.

Kaliumcarbonat, neutrales kohlensaures Kalium, Pottasche, Kalium carbonicum, K_2CO_3. Je nach dem Reinheitsgrad werden verschiedene Handelssorten Kaliumcarbonat unterschieden, welche unter der Bezeichnung Kalium carbonicum crudum, depuratum und purum bekannt sind. Das Arzneibuch für das deutsche Reich führt letzteres und ein Kal. carbon. crudum auf.

Die rohe Pottasche kann auf verschiedene Weise gewonnen werden. Eine der ältesten Darstellungsmethoden ist diejenige aus Holzasche. Beim Verbrennen des Holzes werden die organischsauren Kaliumsalze desselben zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Letzteres wird mit Wasser ausgelaugt und die Flüssigkeit nach dem Absetzenlassen in flachen, eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockene eingedampft. Zur Zerstörung noch beigemengter organischer Körper und zwecks vollständiger Entfernung des Wassers wird der Abdampfrückstand stark geglüht (calcinirt). Das geschah früher in Töpfen, woher der Name Pottasche rührt.

Auch die Schlempe der Rübenmelasse und der Wollschweiss, welche reich an Kaliumsalzen sind, werden zur Gewinnung von Pottasche benützt. Die weitaus grösste Menge wird jedoch entsprechend dem Leblanc'schen Verfahren der Sodagewinnung (siehe dort!) aus Kaliumchlorid dargestellt.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumchlorid erhält man zunächst Kaliumsulfat:

$$\underbrace{2\,KCl}_{\text{Kalium-chlorid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefel-säure}} = \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlor-wasserstoff}} + \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kalium-sulfat,}}$$

welches beim Glühen mit Calciumcarbonat (Kreide) und Kohle in Flammöfen in Kaliumcarbonat übergeführt wird (s. Natriumcarbonat). Die Masse liefert nach dem Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockene und Calciniren das Kalium carbonicum crudum des Handels.

Es bildet ein weisses, in 1 Th. Wasser nahezu lösliches, alkalisch reagirendes Salz. Die Handelssorten werden in grosser Reinheit geliefert und enthalten bis 98 Proc. reines Kaliumcarbonat. Das Arzneibuch verlangt einen Mindestgehalt von 90 Procent und lässt denselben auf titrimetrischem Wege feststellen.

Ein reines Kaliumcarbonat, Kalium carbonicum (purum), wird aus dem leicht in chemischer Reinheit zu erhaltenden krystalli-

sirten Kaliumbicarbonat dargestellt, welches beim Erhitzen unter Fortgang von Kohlendioxyd und Wasser zerfällt:

$$\underbrace{2KHCO_3}_{\text{Kaliumbicarbonat}} = \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Früher bereitete man das reine Kaliumcarbonat aus Weinstein, welchen man mit der Hälfte des Gewichtes an Kaliumnitrat vermischte, anzündete, den Rückstand mit Wasser auszog, abdampfte und glühte. Man erhielt so das Kalium carbonicum e Tartaro, welches nicht selten mit kleinen Mengen Kaliumcyanid verunreinigt war.

Das reine Kaliumcarbonat bildet ein weisses, in 1 Th. Wasser klar lösliches, alkalisch reagirendes Salz, welches dem Arzneibuche zufolge mindestens 95 Th. K_2CO_3 enthalten soll. Das Kaliumcarbonat zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst.

Kaliumsilicat, Kieselsaures Kalium, Kalium silicicum, K_2SiO_3, führt in wässeriger Lösung den Namen Kali-Wasserglas, und wird durch Schmelzen von Kieselsäureanhydrid mit Kaliumcarbonat erhalten.

Schwefelverbindungen des Kaliums.

Kaliumhydrosulfid. Kaliumsulfide.

Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfhydrat, KSH. In wässeriger Lösung erhält man diese Verbindung durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff:

$$\underbrace{KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} = \underbrace{KSH}_{\text{Kaliumhydrosulfid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum erhält man leicht zerfliessliche Krystalle der Formel $2KSH + H_2O$.

Kaliumsulfide. Das Kalium bildet mit dem Schwefel folgende Verbindungen:

K_2S oder $\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\!>S$ Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid,

K_2S_2 oder $\begin{matrix}K-S\\|\\K-S\end{matrix}$ Zweifach-Schwefelkalium, Kaliumdisulfid,

K_2S_3 oder $\begin{matrix}K-S\\|\\S\\|\\K-S\end{matrix}$ Dreifach-Schwefelkalium, Kaliumtrisulfid,

K — S
|
S
K_2S_4 oder | Vierfach-Schwefelkalium, Kaliumtetrasulfid,
S
|
K — S

K — S
|
S
|
K_2S_5 oder S Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid.
|
S
|
K — S

Ein pharmaceutisches Präparat, welches im Wesentlichen aus Kaliumtrisulfid besteht, ist das Kalium sulfuratum des Arzneibuches, die zum Baden benutzte Schwefelleber.

Zur Darstellung derselben werden 1 Th. Schwefel und 2 Th. Kaliumcarbonat gemischt und in einem geräumigen, bedeckten Gefässe so lange unter zeitweiligem Umrühren über gelindem Feuer erhitzt, bis die Masse aufhört zu schäumen und eine Probe sich ohne Abscheidung von Schwefel in Wasser löst. Die Masse wird sodann ausgegossen und nach dem Erkalten zerstossen. Der chemische Vorgang lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{3\,K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{8\,S}_{\text{Schwefel}} = \underbrace{2\,K_2S_3}_{\text{Kaliumtrisulfid}} + \underbrace{K_2S_2O_3}_{\text{unterschwefligsaures Kalium}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Nebenher werden, besonders bei höherer Temperatur, Kaliumsulfat (schwefelsaures Kalium) und Kaliumpentasulfid gebildet:

$$\underbrace{4\,K_2S_2O_3}_{\text{Unterschwefligsaures Kalium}} = \underbrace{3\,K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{K_2S_5}_{\text{Kaliumpentasulfid.}}$$

Ein Kalium sulfuratum pro usu interno wird unter Verwendung reinen Kaliumcarbonats und gereinigten Schwefels in gleicher Weise dargestellt, wie das zum Baden gebrauchte Präpärat.

Nachweis des Kaliums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Kaliumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme violett.

Weinsäure ruft, im Ueberschuss zu concentrirten Kaliumlösungen gesetzt, einen in Wasser schwer löslichen, krystallinischen

Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein) hervor.

Platinchlorid bildet mit Kaliumchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Kalium-Platinchlorid K_2PtCl_6, welcher sich in heissem Wasser leicht löst, in kaltem Wasser schwer und in Alkohol oder Aether unlöslich ist.

Natrium.

Natrium. Na = 23.

Einwerthig.

Das Natrium wurde 1807 von Davy aus geschmolzenem Natriumhydroxyd durch Elektrolyse zuerst abgeschieden.

Vorkommen. Das Natrium kommt in seinen Verbindungen in grosser Verbreitung in der Natur vor, vor allem als Natriumchlorid (Steinsalz). Gelöst ist letzteres in den Salzsoolen, im Meerwasser, in kleinen Mengen in jedem Quellwasser. Mit Kieselsäure verbunden findet sich das Natrium, oft in Begleitung mit den entsprechenden Kaliumverbindungen, in Form vieler Silikate. Kryolith ist eine Verbindung von Natriumfluorid mit Aluminiumfluorid, $AlFl_3 + 3NaFl$.

Gewinnung. Das Natrium wird auf gleiche Weise, wie das Kalium gewonnen, nur lässt es sich durch Glühen des Gemenges von Natriumcarbonat und Kohle bei weitem leichter abscheiden, als das Kalium aus dem Kaliumcarbonat.

Eigenschaften. Es ist ein stark glänzendes, silberweisses, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches bei $95,6^0$ schmilzt, sich an der Luft weniger schnell oxydirt als das Kalium und auf Wasser geworfen dieses mit Heftigkeit zersetzt, ohne dass der sich entwickelnde Wasserstoff entzündet wird.

Verbindungen des Natriums mit den Halogenen.

Natriumchlorid. Natriumbromid. Natriumjodid.

Natriumchlorid, Chlornatrium, Kochsalz, Natrium chloratum, NaCl, findet sich in mächtigen Lagern als Steinsalz und wird bergmännisch gewonnen. Aus den Salzsoolen wird es in der Weise erhalten, dass man diese zunächst in den Gradirwerken verdichtet (gradirt), d. h. über zu grossen Wänden aufgeschichtete Reisigbündel laufen lässt. Die Salzsoole sickert langsam durch die Reiser hindurch; der Flüssigkeit ist eine grosse Oberfläche geboten,

und an der Luft verdunstet die grössere Menge Wasser. Die abfliessende Soole wird sodann in grossen Pfannen über freiem Feuer zur Krystallisation eingedampft.

Das Kochsalz des Handels ist oft durch Magnesiumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Ersteres macht das Kochsalz leicht feucht. Um reines Kochsalz, wie es für pharmaceutische Zwecke angewendet werden soll, zu erhalten, leitet man in eine filtrirte gesättigte Natriumchloridlösung gasförmige Salzsäure, worauf sich das darin schwer lösliche Kochsalz in fein krystallinischer Form ausscheidet.

Es bildet farblose, würfelige Krystalle oder ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich in 2,7 Th. Wasser bei mittlerer Temperatur löst. In Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen verknistert es in Folge des Entweichens der in den Hohlräumen befindlichen Mutterlauge (die Kochsalzkrystalle decrepitiren).

Natriumbromid, Bromnatrium, Natrium bromatum, $NaBr$, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumbromid dargestellt oder auch durch Versetzen einer Eisenbromürbromidlösung mit Natriumbicarbonat erhalten. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser in schiefen rhombischen Säulen. Das arzneilich verwendete Natriumbromid bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in 100 Th. mindestens 95 Th. wasserfreies Salz enthält, sich in 1,2 Th. Wasser und in 5 Th. Weingeist löst.

Natriumjodid, Jodnatrium, Natrium jodatum, NaJ, wird in entsprechender Weise wie das Kaliumjodid dargestellt. Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Molekülen Wasser in monoklinen Krystallen. Das arzneilich verwendete Natriumjodid bildet ein weisses, krystallinisches, an der Luft feucht werdendes Pulver, das in 0,6 Th. Wasser und in 3 Th. Weingeist löslich, und von welchem 100 Th. 95 Th. wasserfreies Salz enthalten.

Oxyd und Hydroxyd des Natriums.

Natriumoxyd. Natriumhydroxyd.

Natriumoxyd, Natron, Na_2O, entsteht beim Erhitzen von Natrium an trockener Luft oder durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit Natrium:

$$\underbrace{NaOH}_{\text{Natrium-hydroxyd}} + \underbrace{Na}_{\text{Natrium}} = \underbrace{Na_2O}_{\text{Natrium-oxyd}} + \underbrace{H}_{\text{Wasser-stoff.}}$$

Natriumhydroxyd, Natronhydrat, Aetznatron, Natrium hydricum, Natrium causticum, $NaOH$. Die Darstellurg entspricht derjenigen des Kaliumhydroxyds, indem man Natriumcarbo-

natlösung mit Calciumhydroxyd kocht. Man kann das Filtrat entweder zur Trockene zu Natrium causticum (in frustulis) abdampfen oder zu einer Lauge, Liq. Natri caustici, Natronlauge, deren spec. Gew. nach dem Arzneibuch für das Deutsche Reich 1,168 bis 1,172 (= 15 Proc. NaOH) betragen soll.

Sauerstoffsalze des Natriums.

Natriumsulfate. Natriumsulfit. Natriumthiosulfat. Natriumnitrat. Natriumphosphat. Natriumpyrophosphat. Natriumcarbonate. Natriumborat. Natriumsilicat.

Natriumsulfate. Das neutrale Sulfat, Natrium sulfuricum, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, Na_2SO_4, kommt in vielen Mineralwässern vor (Karlsbader Wasser) und wird im Grossen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure gewonnen, z. B. als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc-schen Verfahren.

$$\underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefel-säure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natrium-sulfat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlor-wasserstoff.}}$$

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des rohen Natriumsulfats aus Wasser erhält man das reine Sulfat mit 10 Mol. Krystallwasser

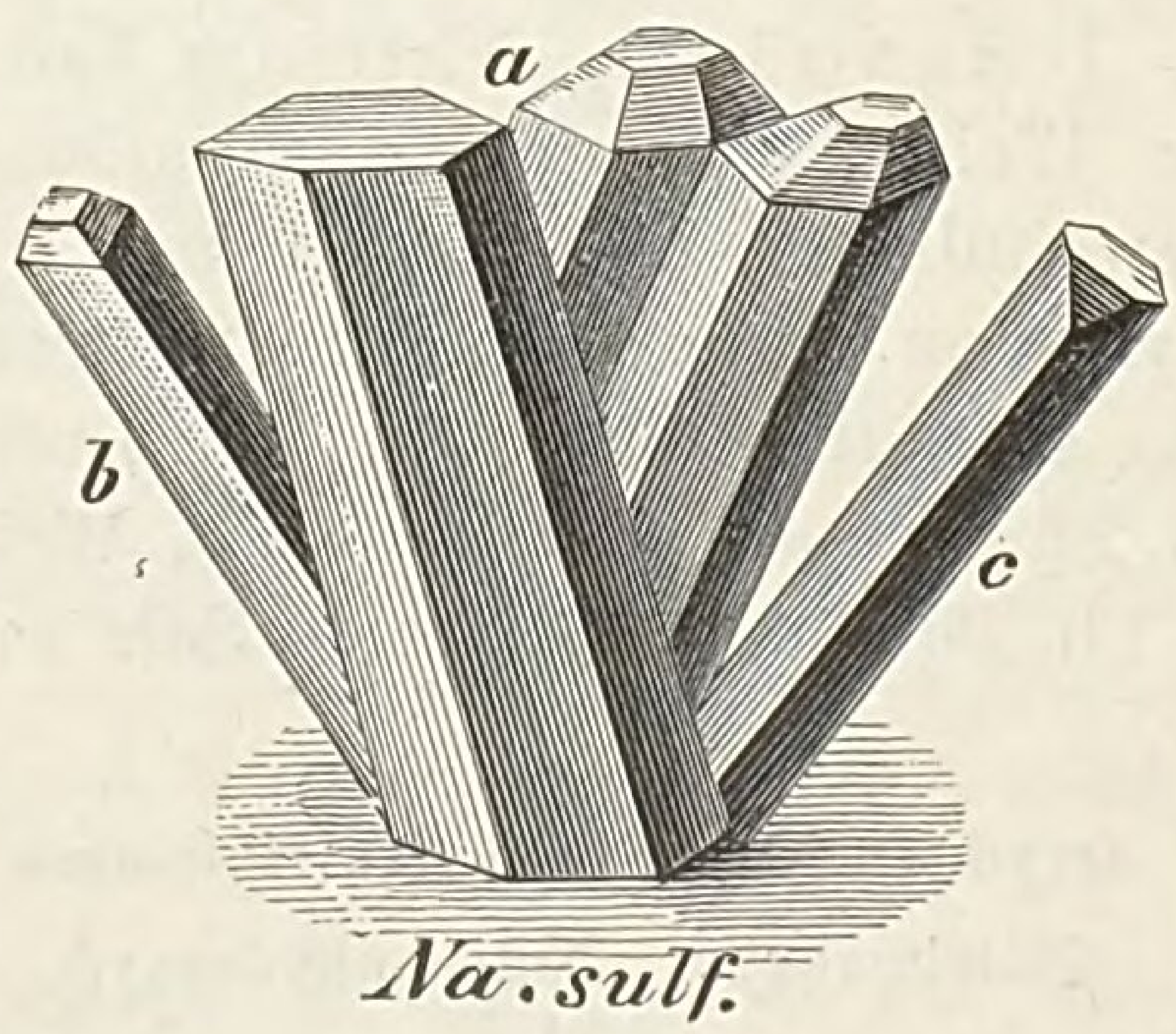


Fig. 46. Natriumsulfatkrystalle.
a enthalten 10, b und c nur 7 Moleküle Krystallwasser.

($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) in grossen, farblosen, monoklinen Prismen (Fig. 46), welche einen bittersalzigen, kühlenden Geschmack besitzen, bei 33^0 in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und an der Luft verwittern, d. h. den grössten Theil Krystallwasser verlieren. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser nimmt mit steigender Temperatur zu; überschreitet die Temperatur jedoch 33^0, so

nimmt die Löslichkeit wieder ab. Erhitzt man eine bis 33° gesättigte Lösung des Salzes auf eine höhere Temperatur, so scheidet sich Natriumsulfat ab, und zwar ein mit 1 Mol. Wasser krystallisirendes Salz. Die bei 33° gesättigte Lösung lässt, wenn sie vor Hineinfallen von Staub und vor Erschütterungen bewahrt wird, beim Erkalten kein Salz auskrystallisiren; man nennt diese Lösung übersättigt. Erschüttert man sie, oder taucht man einen festen Gegenstand in die Lösung, so erstarrt dieselbe plötzlich unter Temperaturerhöhung zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle enthalten nur 7 Mol. Wasser (Fig. 46).

Das Natriumsulfat findet eine ausgedehnte Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Soda, zur Glasbereitung u. s. w.

Das saure Sulfat, $NaHSO_4$, krystallisirt aus einer Mischung gleicher Molecüle neutralen Sulfates und Schwefelsäure in grossen, vierseitigen Säulen mit 1 Mol. Wasser. Sie reagiren stark sauer.

Natriumsulfit, schwefligsaures Natrium, Natrium sulfurosum, Na_2SO_3. Leitet man in eine Lösung von Natriumcarbonat Schwefeldioxyd (Schwefligsäureanhydrid), bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, so bildet sich saures schwefligsaures Natrium:

$$\underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,SO_2}_{\text{Schwefel-dioxyd}} = \underbrace{2\,NaHSO_3}_{\text{saures schwefligsaures Natrium}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Fügt man zu der Lösung eine gleiche Menge Natriumcarbonat, wie anfänglich verwendet:

$$\underbrace{2\,NaHSO_3}_{\text{saures schwefligsaures Natrium}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} = \underbrace{2\,Na_2SO_3}_{\text{schwefligsaures Natrium}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd}}$$

und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man Natriumsulfit in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen mit 7 Mol. Wasser.

Auf Zusatz von Säuren zu Natriumsulfit entwickelt sich Schwefeldioxyd:

$$\underbrace{Na_2SO_3}_{\text{Natrium-sulfit}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlor-wasserstoff}} = \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefel-dioxyd.}}$$

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich benutzt das Natriumsulfit als ein bequemes Mittel, schweflige Säure als Reagenz augenblicklich darzustellen.

Natriumthiosulfat, Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium, Natrium subsulfurosum, $Na_2S_2O_3$. Der Name Thiosulfat besagt, dass das Salz als ein Sulfat aufzufassen ist, in welchem ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom vertreten ist:

$$\overset{\text{VI}}{S}\begin{array}{l}=O\\=O\\-ONa\\-SNa\end{array}\quad\text{oder}\quad\overset{\text{VI}}{S}\begin{array}{l}=S\\=O\\-ONa\\-ONa\end{array}$$

Die Auffassung als unterschwefligsaures Salz hat ihren Grund darin, dass der Körper beim Behandeln von schwefligsaurem Natrium mit Schwefel entsteht:

$$\underbrace{S\begin{array}{l}=O\\-ONa\\-ONa\end{array}}_{\text{Natriumsulfit}}\quad+\quad\underbrace{S}_{\text{Schwefel}}\quad=\quad\underbrace{S\begin{array}{l}=S\\=O\\-ONa\\-ONa\end{array}}_{\text{Natriumhyposulfit.}}$$

Man kocht zu dem Zweck die wässerige Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel und dunstet das Filtrat zur Krystallisation ab. Das Salz bildet farblose, säulenförmige Krystalle mit 5 Mol. Wasser.

Im Grossen gewinnt man das Natriumthiosulfat aus den Rückständen von der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren. Die Rückstände enthalten Calciumsulfid und Calciumoxysulfid. Man überlässt sie der Oxydation durch die Luft, zieht das gebildete Calciumthiosulfat mit Wasser aus und zersetzt mit einer berechneten Menge Natriumsulfat. Man filtrirt von dem gefällten Calciumsulfat (Gyps) ab und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein:

$$\underbrace{Ca\,S_2\,O_3}_{\text{Calciumthiosulfat}}\;+\;\underbrace{Na_2\,SO_4}_{\text{Natriumsulfat}}\;=\;\underbrace{Ca\,SO_4}_{\text{Calciumsulfat}}\;+\;\underbrace{Na_2\,S_2\,O_3}_{\text{Natriumthiosulfat.}}$$

Fügt man zu einer Lösung des Natriumthiosulfats Salz- oder Schwefelsäure, so entweicht Schweflige Säure, und Schwefel scheidet sich ab:

$$\underbrace{Na_2\,S_2\,O_3}_{\text{Natrium-thiosulfat}}\;+\;\underbrace{2\,H\,Cl}_{\text{Chlor-wasserstoff}}\;=\;\underbrace{2\,Na\,Cl}_{\text{Natrium-chlorid}}\;+\;\underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}}\;+\;\underbrace{S\,O_2}_{\text{Schwefel-dioxyd}}\;+\;\underbrace{S}_{\text{Schwefel.}}$$

Eine Jodlösung wird durch Natriumthiosulfat entfärbt. Das beruht darauf, dass das Jod mit einem Theil Natrium Natriumjodid bildet und andererseits tetrathionsaures Natrium entsteht:

$$\underbrace{2\,Na_2\,S_2\,O_3}_{\text{Natriumthio-sulfat}}\;+\;\underbrace{2\,J}_{\text{Jod}}\;=\;\underbrace{2\,Na\,J}_{\text{Natriumjodid}}\;+\;\underbrace{Na_2\,S_4\,O_6}_{\text{tetrathion-saures Natrium.}}$$

Man benutzt die jodentfärbende Eigenschaft des Natriumthiosulfats, um Jod quantitativ auf maassanalytischem Wege zu bestimmen. Ein Zusatz von Thiosulfat zur Jodkaliumsalbe hat den Zweck, um das bei der Zersetzung derselben frei werdende Jod zu binden und daher die weisse Farbe der Salbe zu erhalten.

Natriumnitrat, salpetersaures Natrium, Natronsalpeter, Natrium nitricum, $NaNO_3$, findet sich in mächtigen Lagern in Chile und Peru und kommt als Chilisalpeter in grossen Mengen zu uns. Derselbe wird als künstlicher Dünger und zur Darstellung der Salpetersäure und des Kaliumnitrats benutzt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gewinnt man das medicinisch verwendete Natriumnitrat in farblosen, durchsichtigen, rhomboëdrischen, an trockener Luft unveränderlichen Krystallen (Fig. 47) von kühlend salzigem, bitterlichem Geschmack. Dieselben lösen sich in 1,2 Th. Wasser und in 50 Th. Weingeist zu neutralen Flüssigkeiten.

Natriumphosphat, phosphorsaures Natrium, Dinatriumphosphat, Natrium phosphoricum, Na_2HPO_4. Die Phosphorsäure vermag zufolge ihrer drei Hydroxylwasserstoffatome drei

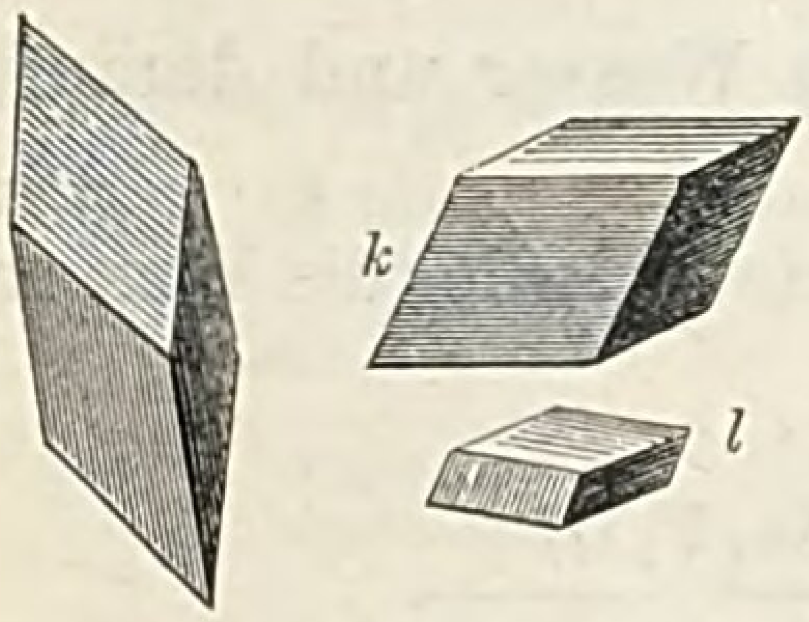


Fig. 47. Krystallformen des Natriumnitrats.

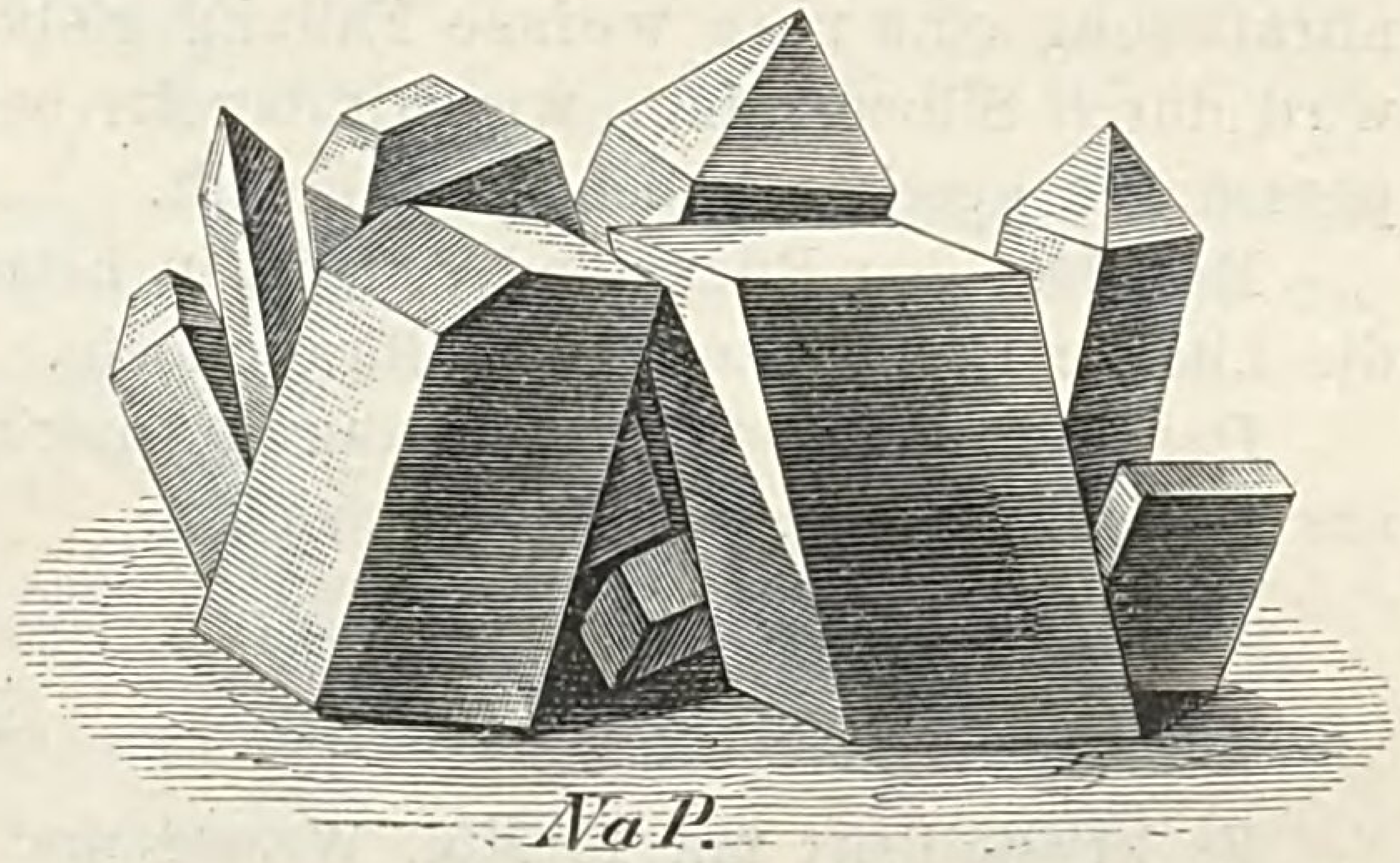


Fig. 48. Natriumphosphatkrystalle: schiefrhombische Säulen und Tafeln.

Natriumsalze zu bilden, von denen das Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat) arzneilich verwendet wird. Zur Darstellung desselben benutzt man die Knochenasche, welche im Wesentlichen aus Tricalciumphosphat (tertiärem Calciumphosphat) besteht. Die Knochenasche wird durch Behandeln mit Schwefelsäure „aufgeschlossen", indem primäres Calciumphosphat in Lösung geht und Calciumsulfat sich unlöslich abscheidet (vergl. Phosphor S. 85):

$$\underbrace{Ca_3(PO_4)_2}_{\text{tertiäres Calciumphosphat}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{primäres Calciumphosphat}} + \underbrace{2\,CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat.}}$$

In die heisse Lösung des primären Calciumphosphats trägt man nach und nach Natriumcarbonat ein, bis eine Probe des Filtrats durch Natriumcarbonat nicht mehr gefällt wird. Man filtrirt und

dampft zur Krystallisation ein. Die Einwirkung des Natriumcarbonats vollzieht sich, wie folgt:

$$\underbrace{Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{primäres Calciumphosphat}} + \underbrace{2Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{2Na_2HPO_4}_{\text{Dinatriumphosphat}} + \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Natriumphosphat bildet farblose, durchscheinende, an trockener Luft verwitternde Krystalle mit 12 Mol. Wasser (Fig. 48) von schwach salzigem Geschmack und alkalischer Reaktion. Sie verflüssigen sich bei 40^0 und werden von 5,8 Th. Wasser gelöst.

Natriumpyrophosphat, pyrophosphorsaures Natrium, Natrium pyrophosphoricum, $Na_4P_2O_7$. Man erhitzt zu seiner Darstellung vom Krystallwasser befreites Natriumphosphat zur schwachen Rothgluth, bis eine herausgenommene, erkaltete Probe mit Silbernitratlösung eine rein weisse Fällung giebt. Das Natriumphosphat wird durch Silberlösung, wie wir bereits bei Betrachtung der Phosphorsäuren gesehen haben, gelb gefällt.

Man löst den Rückstand sodann in heissem Wasser und dampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein.

Das Pyrophosphat entsteht durch Austritt eines Moleküls Wasser aus zwei Molekülen Dinatriumphosphat:

$$\underbrace{2Na_2HPO_4}_{\text{Dinatriumphosphat}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{Na_4P_2O_7}_{\text{Natriumpyrophosphat.}}$$

Es krystallisirt mit 10 Mol. Wasser und bildet grosse, farblose, luftbeständige, schiefe, rhombische Säulen, die sich in der zehnfachen Menge Wasser lösen.

Natriumcarbonate.

Man unterscheidet, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome des hypothetischen Kohlensäurehydrats durch Natrium ersetzt sind, zwischen:

$$\underbrace{\begin{array}{l} \;\;=O \\ C-OH \\ \;\;-ONa \end{array}}_{\substack{\text{Saurem Natriumcarbonat} \\ \text{(Natriumbicarbonat)}}} \quad \text{und} \quad \underbrace{\begin{array}{l} \;\;=O \\ C-ONa \\ \;\;-ONa \end{array}}_{\substack{\text{Neutralem Natriumcarbonat} \\ \text{(Soda).}}}$$

Natriumbicarbonat, saures kohlensaures Natrium, doppeltkohlensaures Natrium, Natrium bicarbonicum, $NaHCO_3$.

Zur Darstellung des als Arzneimittel, sowie im Haushalt geschätzten Natriumbicarbonats leitet man Kohlensäureanhydrid über ein Gemenge von 1 Th. krystallisirten und 3 Th. entwässerten

Natriumcarbonats, oder man leitet Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Natriumcarbonat, worauf sich das schwer lösliche Natriumbicarbonat an den Wandungen der Gefässe krustenförmig ansetzt. Man spült die Krusten mit destillirtem Wasser ab und trocknet sie an der Luft.

$$\underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlensäure-anhydrid}} = \underbrace{2\,NaHCO_3}_{\text{Natrium-bicarbonat.}}$$

Es bildet weisse, luftbeständige Krystallkrusten oder ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach alkalischem Geschmacke, welches in 12 Th. Wasser löslich ist. Schon bei schwachem Erhitzen entweicht Kohlensäure; durch stärkeres Erhitzen wird die Hälfte der an Natrium gebundenen Kohlensäure ausgetrieben, und neutrales Natriumcarbonat bleibt zurück:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Mit verdünnten Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure übergossen, braust das Natriumbicarbonat sehr lebhaft auf, indem sämmtliche Kohlensäure entweicht:

$$\underbrace{NaHCO_3}_{\text{Natrium-bicarbonat}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasser-stoff}} = \underbrace{NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-säureanhydrid.}}$$

Der Handel weist mehrere Sorten Natriumbicarbonat auf, von denen das Natr. bicarb. anglicum weniger rein ist und für medicinische Zwecke nicht verwendet werden soll. Unter dem Namen Bullrich'sches Salz ist ein mit Natriumcarbonat und Natriumsulfat verunreinigtes Bicarbonat im Verkehr.

Natriumcarbonat, neutrales kohlensaures Natrium, Soda, Natrium carbonicum, Na_2CO_3. Die Soda bildet einen für die Industrie, den Haushalt und in geringem Maassstabe auch für den Arzneischatz wichtigen Körper, welcher ausschliesslich im Grossen dargestellt wird. Ausser in vielen Mineralquellen findet sich das Natriumcarbonat in nicht unerheblicher Menge in den sog. Natronseeen Ungarns, Aegyptens, Südamerikas. In der warmen Jahreszeit setzen sich am Grunde dieser Seeen alkalireiche Salzschichten ab, oder kleinere Gewässer dieser Art trocknen auch völlig ein. Die Salzmasse der ägyptischen Natronseeen führt den Namen Trona, woraus das Wort „Natrium" entstanden ist. Auch die Asche vieler Strandpflanzen enthält Natriumcarbonat, und wurde es daraus früher gewonnen.

Auf künstlichem Wege wird die Soda zur Zeit hauptsächlich

nach zwei Verfahren dargestellt, welche hinsichtlich ihrer Ertragsfähigkeit um den Vorrang kämpfen. Diese Verfahren sind:

1. das ältere Leblanc'sche,
2. das neuere Ammoniak-Sodaverfahren.

1. Die Sodagewinnung nach Leblanc. Als Ausgangsstoff dient Kochsalz, welches mit Schwefelsäure in Flammöfen erhitzt und dadurch in Natriumsulfat übergeführt, während als verwerthbarer Nebenkörper Salzsäure gewonnen wird:

$$\underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Natriumsulfat mischt man mit Calciumcarbonat (Kreide, Kalkstein) und Kohle und erhitzt stark in Flammöfen. Die Kohle verbindet sich mit dem Sauerstoff des Natriumsulfats zu Kohlenoxyd, bez. Kohlendioxyd:

$$\underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{4\,C}_{\text{Kohle}} = \underbrace{Na_2S}_{\text{Natriumsulfid}} + \underbrace{4\,CO}_{\text{Kohlenoxyd}}$$

$$\underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{2\,C}_{\text{Kohle}} = \underbrace{Na_2S}_{\text{Natriumsulfid}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd,}}$$

während das sich bildende Natriumsulfid mit dem Calciumcarbonat sich zu Calciumsulfid und Natriumcarbonat umsetzt:

$$\underbrace{Na_2S}_{\text{Natriumsulfid}} + \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} = \underbrace{CaS}_{\text{Calciumsulfid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat.}}$$

Ein Theil des angewendeten Calciumcarbonats wird aber besonders gegen Ende der Sodabildung durch die Kohle in Calciumoxyd verwandelt, welches mit dem Calciumsulfid ein in Wasser schwer lösliches Calciumoxysulfid erzeugt:

$$\underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{C}_{\text{Kohle}} = \underbrace{CaO}_{\text{Calciumoxyd}} + \underbrace{2\,CO}_{\text{Kohlenoxyd}}$$

$$\underbrace{CaO}_{\text{Calciumoxyd}} + \underbrace{CaS}_{\text{Calciumsulfid}} = \underbrace{Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{<O>}{<S>}Ca}_{\text{Calciumoxysulfid.}}$$

Die zerkleinerte Sodaschmelze wird mit möglichst wenig Wasser ausgelaugt, die Flüssigkeit durch Absetzen geklärt und zur Krystallisation abgedampft. Beim Auslaugen der Sodaschmelze mit Wasser wird ein kleiner Theil Natriumcarbonat durch freies Calciumoxyd in Natriumhydroxyd übergeführt, das mit in Lösung geht.

2. Die Sodagewinnung nach dem Ammoniakverfahren. Dasselbe beruht darauf, dass in eine Ammoniak haltende Lösung von Natriumchlorid Kohlensäure geleitet wird. Das zunächst sich bildende saure kohlensaure Ammoniak (Ammoniumbicarbonat) setzt sich mit dem Natriumchlorid, wie folgt, um:

$$\underbrace{NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{NH_4HCO_3}_{\text{Ammoniumbicarbonat}} = \underbrace{NaHCO_3}_{\text{Natriumbicarbonat}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid.}}$$

Natriumbicarbonat giebt beim Erhitzen die Hälfte Kohlensäure ab und geht in Natriumcarbonat über.

Von geringerer Bedeutung für die Sodagewinnung ist

3. das Kryolithverfahren. Hiernach wird das in Grönland in grossen Mengen vorkommende Mineral Kryolith (Aluminium-Natriumfluorid) mit Aetzkalk in Flammöfen erhitzt, wobei sich eine in Wasser lösliche Verbindung von Aluminiumoxyd und Natriumoxyd (Natriumaluminat) bildet, die bei der Einwirkung von Kohlensäure unlösliches Thonerdehydrat (Aluminiumhydroxyd) abscheidet. In dem Filtrat ist Soda enthalten, die durch Abdampfen des Lösungsmittels zum Krystallisiren gebracht wird.

Die chemischen Vorgänge des Kryolithverfahrens lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$\underbrace{AlFl_3 \cdot 3NaFl}_{\text{Aluminium-Natriumfluorid}} + \underbrace{3CaO}_{\text{Calciumoxyd}} = \underbrace{Al\begin{matrix} -ONa \\ -ONa \\ -ONa \end{matrix}}_{\text{Natriumaluminat}} + \underbrace{3CaFl_2}_{\text{Calciumfluorid}}$$

$$\underbrace{2Al(ONa)_3}_{\text{Natriumaluminat}} + \underbrace{3CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat.}}$$

Von grosser Wichtigkeit zu werden verspricht endlich

4. die elektrolytische Sodagewinnung. Durch elektrolytische Zerlegung von Natriumchlorid wird eine Lösung von Natriumhydroxyd (Natronlauge) erhalten, welches durch Einleiten von Kohlensäure in Natriumcarbonat übergeführt wird:

$$\underbrace{2NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd.}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} = \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Rohsoda kommt entweder krystallisirt oder calcinirt in den Handel. Erstere bildet grosse, farblose Krystalle mit 10 Mol. Wasser; letztere ist durch Erhitzen vollständig vom Wasser befreit und stellt ein weisses oder grauweisses Pulver dar. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser wird das reine Natriumcarbonat des Arzneibuches in farblosen, durchscheinenden Krystallen mit 10 Mol. Wasser erhalten. Dieselben verwittern an der Luft, be-

sitzen einen alkalischen Geschmack und geben mit 1,6 Th. kalten und 0,2 Th. siedenden Wassers eine stark alkalische Lösung.

Neuerdings kommt auch ein kleinkörniges, 1 Mol. Wasser enthaltendes Natriumcarbonat in den Handel.

Mit der calcinirten, also vollständig entwässerten Soda ist nicht das Natrium carbonicum siccum des Arzneibuches zu verwechseln. Letzteres enthält noch 2 Mol. Wasser (gegen 25 Proc.) und wird aus krystallisirter reiner Soda in der Weise bereitet, dass diese gröblich zerrieben und, vor Staub geschützt, einer 25^0 nicht übersteigenden Wärme bis zur vollständigen Verwitterung ausgesetzt wird. Bei höherer Temperatur würden die Krystalle zerfliessen. Nach der Verwitterung trocknet man bei 40—50^0 noch so lange, bis die Hälfte vom ursprünglichen Gewicht des krystallisirten Natriumcarbonats übrig geblieben ist.

Natriumborat, Natriumpyroborat, Borax, Natriumboracicum, $Na_2B_4O_7$. Wie wir bereits bei der Borsäure (S. 113) gesehen haben, entsteht durch Erhitzen derselben auf 140—150^0 die Pyro- oder Tetraborsäure, deren Natriumsalz sich in der Natur findet und den Namen Tinkal führt. Durch Umkrystallisiren desselben oder auch durch Sättigen der toscanischen Borsäure mit Natriumcarbonat und Abdampfen zur Krystallisation wird das medicinisch wichtige Natriumborat, der Borax, gewonnen.

Derselbe krystallisirt mit 10 Mol. Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Säulen, welche an der Luft oberflächlich verwittern. Er löst sich in 17 Th. kalten, 0,5 Th. siedenden Wassers, reichlich in Glycerin und ist in Weingeist unlöslich. Die alkalisch reagirende wässerige Lösung färbt nach dem Ansäuern mit Salzsäure Curcumapapier braun. Diese Färbung tritt besonders beim Trocknen hervor und geht nach Besprengen mit wenig Salmiakgeist in ein Blauschwarz über.

Lässt man Borax aus einer kochend gesättigten Lösung zwischen 60 und 80^0 auskrystallisiren, so erhält man oktaëdrische Krystalle mit nur 5 Mol. Wasser.

Der Borax bläht sich beim Erhitzen unter Fortgang seines Krystallwassers schwammartig auf und schmilzt dann zu einem klaren Glase, welches viele Metalloxyde meist unter bestimmten Färbungen löst. Hierauf beruht die Anwendung des Borax als Löthmittel.

Natriumsilicat, kieselsaures Natrium, Natriumsilicicum, Na_2SiO_3. Löst man Kieselsäure in Natriumhydroxyd, so erhält man beim Eindampfen ein leicht lösliches Salz der Zusammensetzung $Na_2SiO_3 + 6H_2O$. Das Natronwasserglas, welches im wesentlichen

aus einer Lösung von Natriumsilicat besteht, wird durch Zusammenschmelzen von 45 Th. Quarzsand, 23 Th. calcinirter Soda und 3 Th. Kohle und Lösen der Schmelze in Wasser bereitet.

Nachweis des Natriums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Natriumverbindungen färben die Flamme stark gelb.

Kaliumpyroantimoniat (s. S. 107) ruft in concentrirten neutralen Lösungen der Natriumsalze einen weissen Niederschlag von saurem pyroantimonsaurem Natrium hervor.

Lithium.

Lithium. Li = 7.

Einwerthig.

Das Lithium wurde 1817 von Arfvedson in dem Mineral Petalit entdeckt.

Vorkommen. Das Lithium findet sich in einigen Mineralien, besonders an Kieselsäure gebunden, im Petalit, Lepidolit, Lithionglimmer. Neben Eisen und Mangan in Verbindung mit Phosphorsäure ist es im Triphyllin enthalten. Ausserdem ist sein Vorkommen in vielen Mineralwässern, in der Ackererde, sowie in manchen Pflanzenaschen beobachtet worden.

Gewinnung. Man gewinnt das Lithium bei der Einwirkung des elektrischen Stroms auf geschmolzenes Lithiumchlorid.

Eigenschaften. Silberweisses, weiches, an der Luft schnell sich oxydirendes, bei 180° schmelzendes Metall. Das spec. Gew. beträgt 0,59; das Lithium ist daher das leichteste aller bekannten Metalle.

Von seinen Verbindungen wird besonders das Carbonat medicinisch verwendet.

Lithiumcarbonat, kohlensaures Lithium, Lithium carbonicum, Li_2CO_3, wird durch Fällung von Lithiumsalzen mit Natriumcarbonat erhalten:

$$\underbrace{2\,LiCl}_{\text{Lithiumchlorid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{Li_2CO_3}_{\text{Lithiumcarbonat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid.}}$$

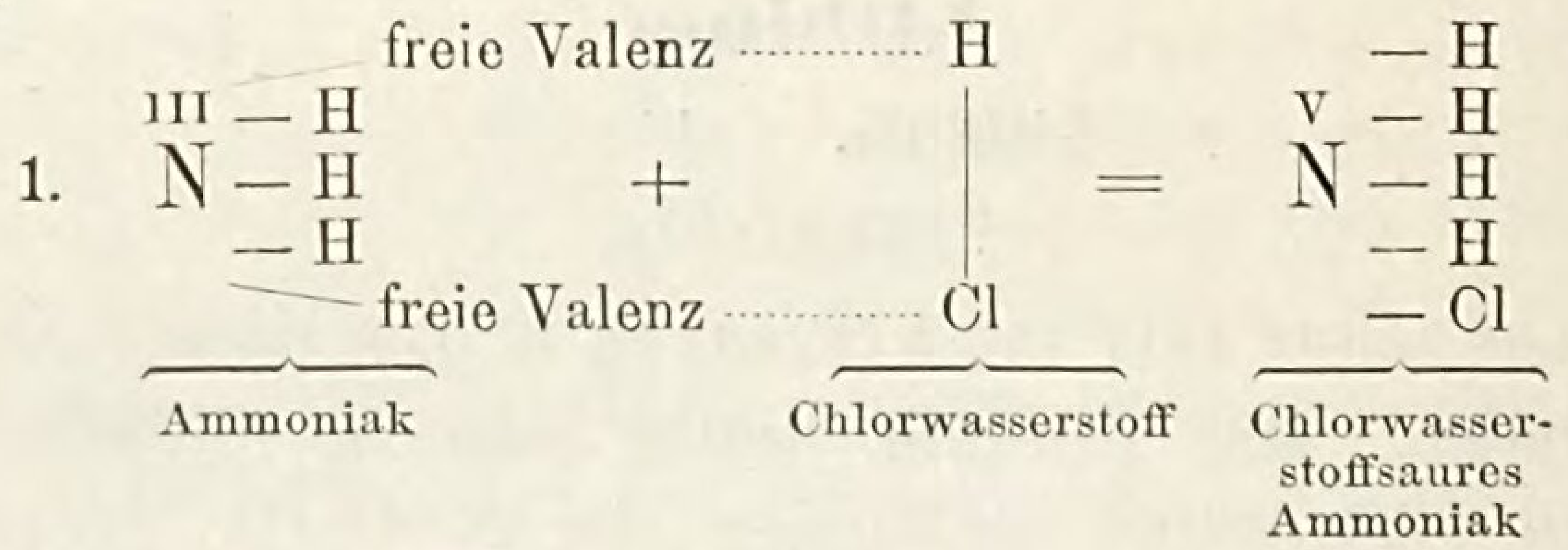
Es bildet ein zartes, weisses Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, von kohlensäurehaltigem Wasser (Selters- oder Sodawasser) aber in grösserer Menge aufgenommen wird.

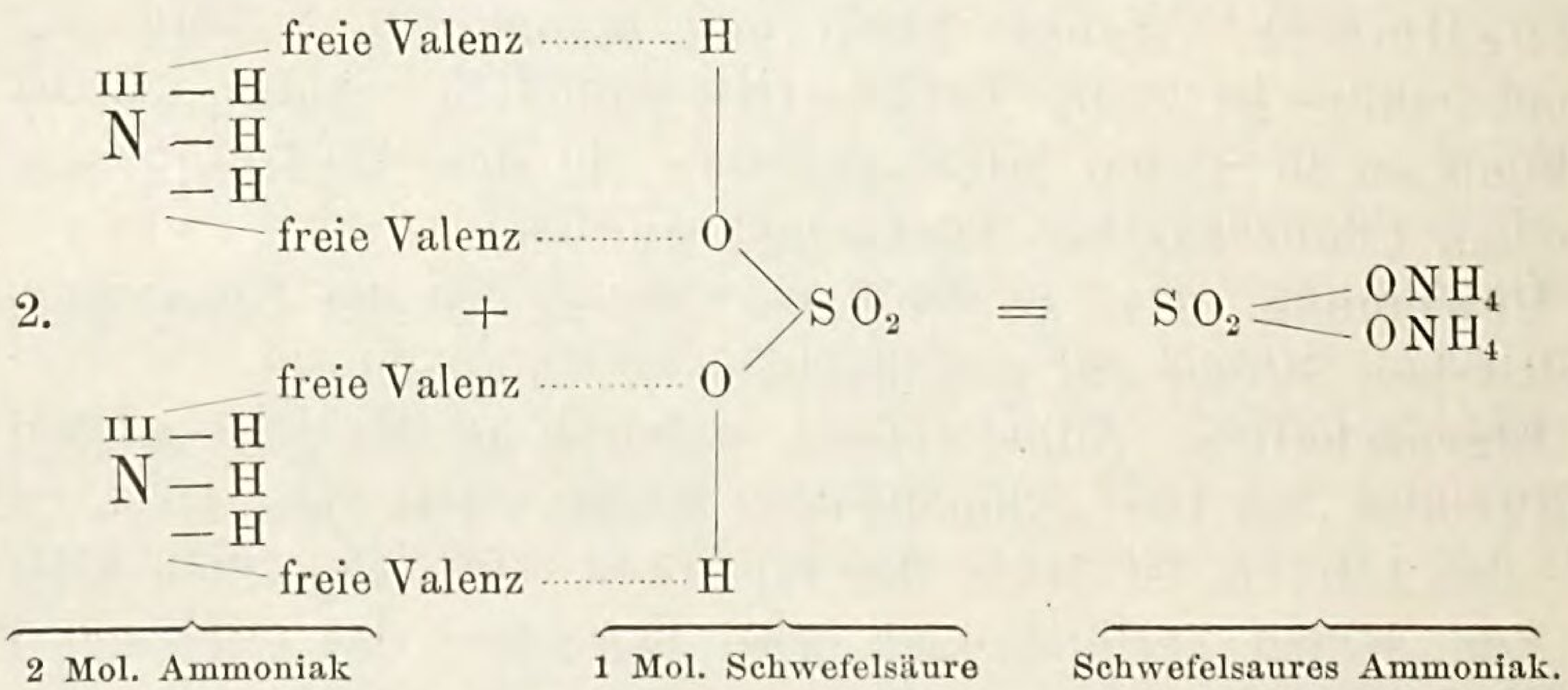
Nachweis des Lithiums in seinen Verbindungen.

Flammenfärbung: Alle Lithiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme schön carmoisinroth.

Abkömmlinge des Ammoniaks.

Den vorstehend beschriebenen Salzen der Alkalimetalle nahestehend sind die Verbindungen, welche die Säuren mit dem Ammoniak eingehen. Hierbei findet eine Addition statt, indem der dreiwerthige Stickstoff des Ammoniaks befähigt wird, fünf Valenzen zu äussern:





Vergleicht man die Zusammensetzung der so entstehenden Ammoniaksalze mit den Salzen der Alkalimetalle:

NH_4	Cl	$(NH_4)_2$	SO_4
K	Cl	K_2	SO_4
Na	Cl	Na_2	SO_4

so sieht man, dass die Gruppe NH_4 gleich einem einwerthigen Metall Wasserstoffatome von Säuren zu ersetzen vermag. Man nennt diese Gruppe NH_4 Ammonium und bezeichnet die Salze als Ammoniumsalze (Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat u. s. w.).

Ammoniumverbindungen.

Ammoniumchlorid, Ammoniumbromid, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit, Ammoniumphosphat, Ammoniumcarbonat, Ammoniumsulfid, Ammoniumhydrosulfid.

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, Ammonium chloratum, Ammonium muriaticum, NH_4Cl. Der Salmiak kommt in der Nähe thätiger Vulkane vor. Er wurde früher in Aegypten durch Sublimation des durch Verbrennen von Kameelmist erhaltenen Russes gewonnen und gelangte unter dem Namen Sal armeniacum*) nach Europa. Gegenwärtig werden grosse Mengen Salmiak als Nebenerzeugniss in den Leuchtgasfabriken gewonnen. Das „Gaswasser", welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht, enthält Ammoniak bez. Ammoniumsalze. Man sättigt mit Säure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene und erhitzt mit gelöschtem Kalk. Das entweichende Ammoniak wird in Salzsäure geleitet und der nach dem Abdampfen erhaltene Rohsalmiak durch Sublimation gereinigt.

Das Ammoniumchlorid bildet entweder weisse, harte, faserig-krystallinische Kuchen (durch Sublimation gewonnen) oder ein weisses, farb- und geruchloses, luftbeständiges Krystallpulver (durch gestörte Krystallisation aus Wasser erhalten). Das Ammoniumchlorid ist beim Erhitzen vollständig flüchtig, löst sich in 3 Theilen kalten und 1 Th. siedenden Wassers und wird von Weingeist kaum gelöst.

Wird Ammoniumchlorid oder ein anderes Ammoniumsalz mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden erwärmt, so entweicht Ammoniak (S. 73):

$$\underbrace{NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Ammoniumbromid, Bromammonium, Ammonium bromatum, NH_4Br. Man leitet Ammoniak in eine wässerige Lösung der Bromwasserstoffsäure und dunstet zur Krystallisation ein. Das Ammoniumbromid bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich ist und sich beim Erhitzen völlig verflüchtigt.

Ammoniumsulfat, schwefelsaures Ammonium, Ammonium sulfuricum, $(NH_4)_2SO_4$. Durch Sättigen von Salmiakgeist mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation erhält man farblose, rhombische Krystalle, welche

*) Hieraus ist später die Bezeichnung sal ammoniacum entstanden.

sich leicht in Wasser lösen und von Weingeist nicht aufgenommen werden. Beim Erhitzen verflüchtigen sie sich vollständig.

Ein rohes Ammoniumsulfat, welches besonders zur Herstellung künstlicher Düngestoffe Verwendung findet, wird in den Leuchtgasfabriken durch Einleiten der ammoniakalischen Dämpfe in verdünnte Schwefelsäure gewonnen.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammonium, Ammonium nitricum, $(NH_4)NO_3$. Man sättigt unter guter Kühlung Salmiakgeist mit Salpetersäure, so dass ersterer in schwachem Ueberschuss bleibt, und dampft zur Krystallisation ein. Es schiessen lange, farblose, prismatische Krystalle an, welche sich hin- und herbiegen lassen, ohne zu zerbrechen. Beim Erhitzen des Ammoniumnitrats zerfällt dasselbe in Stickstoffoxydul und Wasser (S. 77):

$$\underbrace{(NH_4)NO_3}_{\text{Ammonium-nitrat}} = \underbrace{N_2O}_{\text{Stickstoff-oxydul}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Ammoniumnitrit, salpetrigsaures Ammonium, Ammonium nitrosum, $(NH_4)NO_2$, kommt in kleiner Menge in der Luft vor, besonders nach Gewittern, und wird auf künstlichem Wege durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Salmiakgeist und Verdunsten der Lösung im luftverdünnten Raum als weisse, krystallinische Masse erhalten. Dieselbe zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff und Wasser (S. 72):

$$\underbrace{(NH_4)NO_2}_{\text{Ammoniumnitrit}} = \underbrace{2\,N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

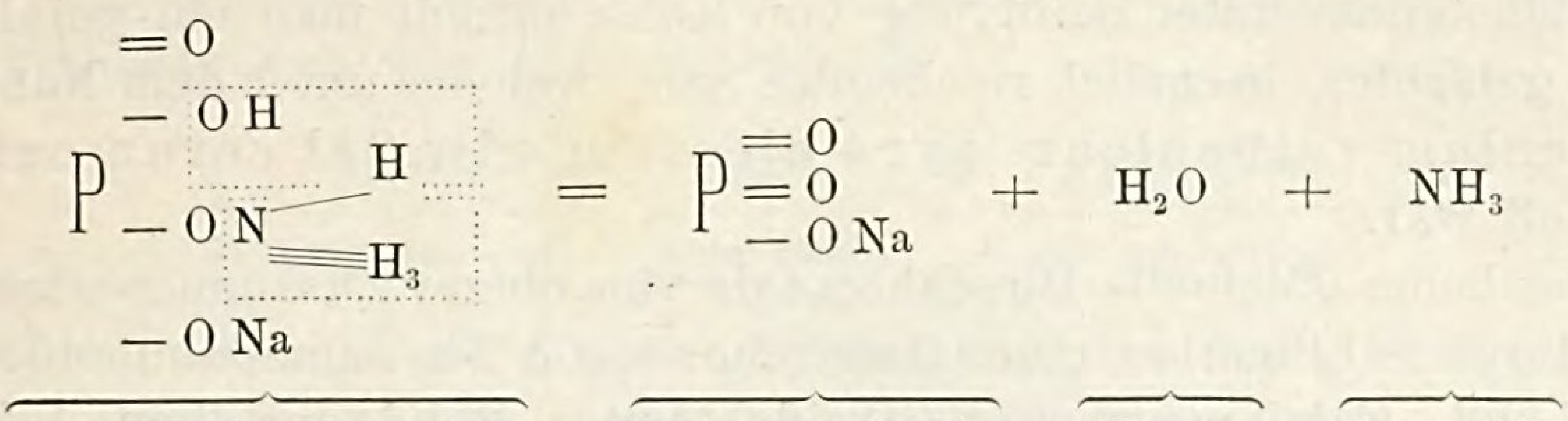
Ammoniumphosphate. Von Wichtigkeit für die Analyse ist ein Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz). Dasselbe leitet sich von der Orthophosphorsäure ab, in welcher ein Wasserstoffatom durch Natrium, ein anderes durch Ammonium vertreten und das dritte unbesetzt geblieben ist:

$$\overset{v}{P}\begin{cases} = O \\ - O\,Na \\ - O\,(NH_4) \\ - O\,H \end{cases}$$

Man erhält das Salz aus einer Lösung von 6 Th. Dinatriumphosphat und 1 Th. Ammoniumchlorid in 2 Th. kochenden Wassers beim Erkalten:

$$\underbrace{Na_2HPO_4}_{\text{Dinatrium-phosphat}} + \underbrace{(NH_4)Cl}_{\text{Ammonium-chlorid}} = \underbrace{Na(NH_4)HPO_4}_{\text{saures Natrium-Ammoniumphosphat}} + \underbrace{NaCl}_{\text{Natrium-chlorid.}}$$

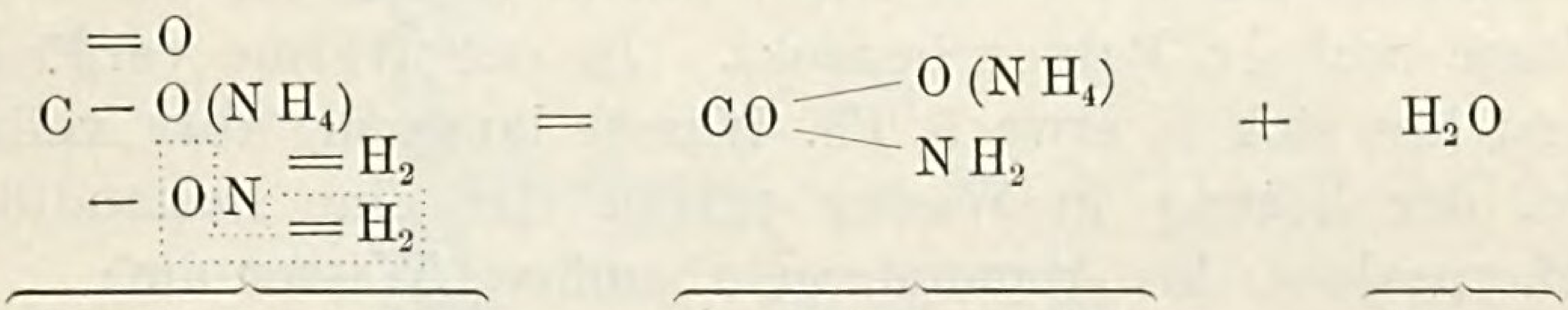
Das Salz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser in farblosen schiefen Säulen. Beim Erhitzen geht es unter Entweichen von Ammoniak und Wasser in Natriummetaphosphat über:



Saures Natrium-Ammoniumphosphat — Natriummetaphosphat — Wasser — Ammoniak.

Das Natriummetaphosphat bildet geschmolzen ein farbloses Glas (Phosphorsalzperle), welches Metalloxyde oft mit bestimmten Färbungen löst.

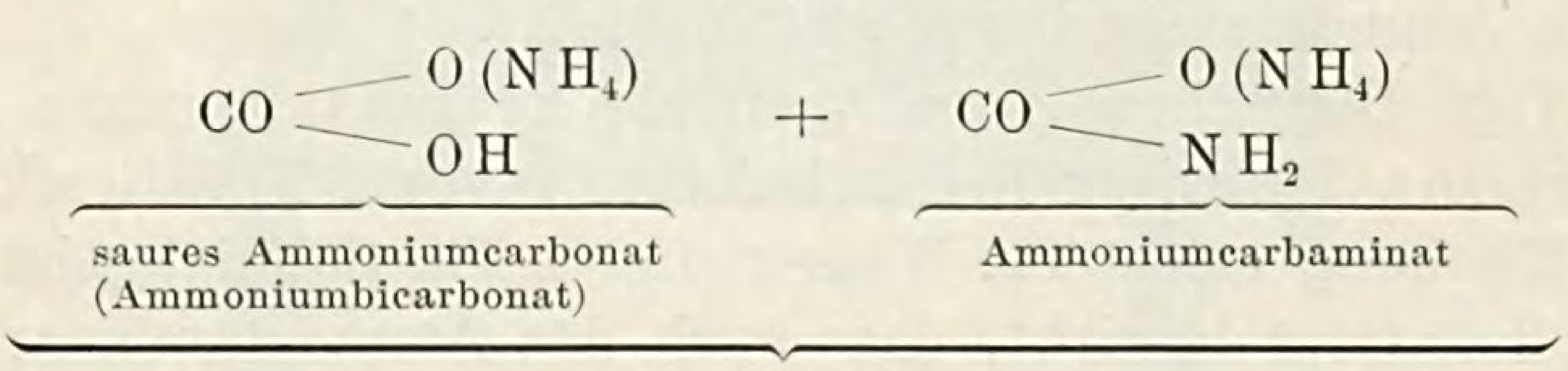
Ammoniumcarbonat, kohlensaures Ammonium, Ammonium carbonicum. Der unter dieser Bezeichnung medicinisch und im Haushalte verwendete Körper besteht nicht etwa aus neutralem kohlensaurem Ammonium, noch auch, wie man früher annahm, aus zweifach-kohlensaurem Ammonium, sondern muss als ein Gemisch aus 1 Molekül des letzteren und 1 Molekül einer Verbindung betrachtet werden, welche man als Ammoniumcarbaminat (carbaminsaures Ammonium) bezeichnet. Dieser Körper unterscheidet sich vom neutralen Ammoniumcarbonat durch ein Minus von 1 Mol. Wasser:



Neutrales Ammoniumcarbonat — Ammoniumcarbaminat — Wasser.

Die eingehendere Erörterung der Carbaminsäure und ihrer Beziehung zum Harnstoff gehört in das Gebiet der organischen Chemie.

Das kohlensaure Ammonium des Handels führt den Namen Hirschhornsalz und ist, wie folgt, zsammengesetzt:



saures Ammoniumcarbonat (Ammoniumbicarbonat) — Ammoniumcarbaminat

Hirschhornsalz.

Man kann die beiden Bestandtheile des Salzes durch Behandeln mit Weingeist von einander trennen, worin das Ammoniumcarbaminat löslich ist, während das Ammoniumbicarbonat zurückbleibt.

Das Hirschhornsalz wurde früher durch trockene Destillation von Knochen, Horn und ähnlichen thierischen Abfällen bereitet. Hierbei wurde ein wässeriges, alkalisch reagirendes Destillat und ein Theer erhalten. Durch Abdampfen des ersteren und Sublimation

des Rückstandes unter Beifügung von Kohle erhielt man ein gelblich braun gefärbtes, brenzlich riechendes Salz, welches unter dem Namen Ammonium carbonicum pyro-oleosum oder Sal cornu cervi officinell war.

Das heute officinelle Hirschhornsalz von obiger Zusammensetzung wird durch Sublimation eines Gemisches aus 4 Th. Ammoniumchlorid und 4 Th. Calciumcarbonat (Kreide) unter Beifügung von 1 Th. Holzkohlenpulver dargestellt:

$$\underbrace{4\,(NH_4)\,Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{2\,Ca\,CO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} =$$

$$\underbrace{CO\begin{matrix}O\,(NH_4)\\ OH\end{matrix} + CO\begin{matrix}O\,(NH_4)\\ NH_2\end{matrix}}_{\text{Hirschhornsalz}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Ca\,Cl_2}_{\text{Calciumchlorid.}}$$

Nach nochmaliger Sublimation bildet das käufliche Ammoniumcarbonat dichte, harte, durchscheinende, faserig-krystallinische Massen von stark ammoniakalischem Geruche. Es braust mit Säuren auf, verwittert leicht an der Luft, indem es sich an der Oberfläche mit einem weissen Pulver bedeckt. In der Wärme verflüchtigt es sich und löst sich in etwa 5 Th. Wasser langsam, aber vollständig.

Bei der Lösung in Wasser nimmt der eine Bestandtheil des Hirschhornsalzes, das Ammoniumcarbaminat, Wasser auf:

$$CO\begin{matrix}O\,NH_4\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}H_2\\ O\end{matrix} = CO\begin{matrix}O\,NH_4\\ O\,NH_4\end{matrix}$$

so dass in der Lösung ein Gemisch von Ammoniumbicarbonat und neutralem Ammoniumcarbonat sich befindet.

Die vom Deutschen Arzneibuch als Reagenz benutzte Ammoniumcarbonatlösung soll durch Auflösen von 1 Th. Hirschhornsalz in einer Mischung aus 3 Th. Wasser und 1 Th. Salmiakgeist bereitet werden. Letzterer bewirkt, dass auch das Ammoniumbicarbonat in Neutralsalz übergeführt wird:

$$\underbrace{CO<\begin{matrix}O\,NH_4\\ O\,H\end{matrix}}_{\text{Ammoniumbicarbonat}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{CO<\begin{matrix}O\,NH_4\\ O\,NH_4\end{matrix}}_{\text{Ammoniumcarbonat,}}$$

also eine Lösung von neutralem Ammoniumcarbonat vorliegt.

Ammoniumsulfid und **Ammoniumhydrosulfid**, Schwefelammon. Bringt man unter Abkühlung 1 Raumtheil Schwefelwasserstoffgas

und 2 Raumtheile Ammoniakgas zusammen, so entstehen farblose Krystallblättchen von Ammoniumsulfid:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{(NH_4)_2S}_{\text{Ammoniumsulfid.}}$$

Beim Vermischen gleicher Raumtheile der Gase entsteht Ammoniumhydrosulfid in farblosen, sich schnell gelb färbenden Krystallen:

$$\underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{(NH_4)HS}_{\text{Ammoniumhydrosulfid.}}$$

Letztere Verbindung wird in wässeriger Lösung erhalten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist bis zur völligen Sättigung. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Lösung und Salmiakgeist entsteht eine Lösung von Ammoniumsulfid.

Ammoniumhydrosulfidlösung ist ein wichtiges Reagenz und führt die Bezeichnung Liquor Ammonii sulfurati oder kurzweg Schwefelammon.

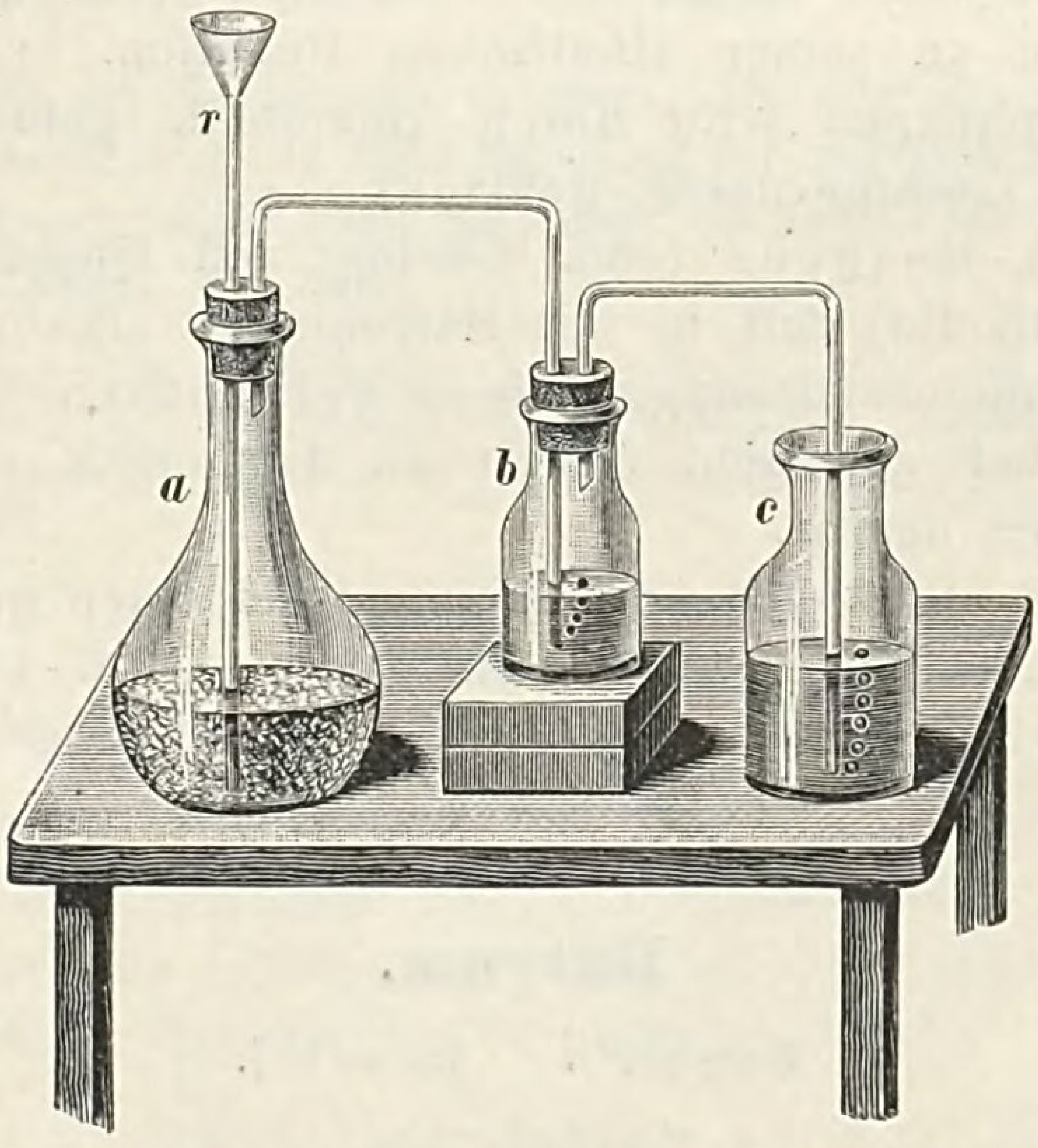


Fig. 49. Vorrichtung zur Bereitung von Schwefelammon.

Darstellung von Schwefelammon. Man füllt den Kolben a (Fig. 49) zur Hälfte mit erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und lässt durch das Trichterrohr r verdünnte Schwefel- oder Salzsäure hinzufliessen. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird in der mit Wasser beschickten Waschflasche b gewaschen und tritt sodann in die mit Salmiakgeist gefüllte Flasche c ein. Nach

vollständiger Sättigung überlässt man die Flüssigkeit der Ruhe, damit sich etwa gebildetes Schwefeleisen (von einem Eisengehalt des Salmiakgeistes herrührend) absetzen kann und giesst von diesem die klare Flüssigkeit ab.

Die Schwefelammonlösung ist, frisch bereitet, farblos, färbt sich aber in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft bald gelb, indem sich Zweifach-Schwefelammon und unterschwefligsaures Ammonium (Ammoniumthiosulfat) bilden:

$$\underbrace{4(NH_4)SH}_{\text{Ammoniumhydrosulfid}} + \underbrace{5O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{(NH_4)_2S_2}_{\text{Zweifach-Schwefelammon}} + \underbrace{(NH_4)_2S_2O_3}_{\text{Ammoniumthiosulfat}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Schwefelammonlösung löst Schwefel, sowie eine Anzahl Metallsulfide (Schwefelgold, Schwefelzinn u. s. w.).

Nachweis der Ammoniumverbindungen.

Natronlauge zersetzt die Ammoniumsalze beim Erhitzen, indem sich Ammoniak verflüchtigt. Letzteres ist am Geruch und an der Nebelbildung kenntlich, welche es um einen am Glasstabe hängenden Salzsäuretropfen bewirkt, sowie endlich an seiner alkalischen Reaktion. (Angefeuchtetes Curcumapapier wird durch Ammoniak gebräunt, feuchtes rothes Lackmuspapier gebläut.)

Nessler'sches Reagenz (eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid) ruft in mit Natronlauge alkalisch gemachten Ammoniumsalzlösungen einen gelbrothen Niederschlag oder bei geringem Gehalt an Ammoniak eine gelbrothe Färbung hervor.

Platinchlorid bildet mit Ammoniumchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid $(NH_4)_2PtCl_6$.

Baryum.

Baryum*). $Ba = 137$.

Zweiwerthig.

Scheele und bald darauf Gahn fanden 1774 zuerst in dem Schwerspath eine eigenthümliche Erde auf, welche sie mit dem Namen Schwererde*) belegten. In metallischem Zustande wurde das Baryum von Bunsen durch Elektrolyse der Chlorverbindung gewonnen.

*) Der Name Baryum leitet sich von βαρύς (barys), schwer, ab.

Vorkommen. Das Baryum findet sich in nicht unbeträchtlicher Menge als Sulfat (schwefelsaures Baryum, Schwerspath) und als Carbonat (kohlensaures Baryum, Witherit) in der Natur.

Gewinnung. Das bei der Elektrolyse des Baryumchlorids erhaltene Baryum bildet ein hellgelbes, bei Rothgluth schmelzendes Metall. Seine Salze besitzen kein medicinisches Interesse, finden aber ausgedehnte Verwendung in der Analyse, in der Feuerwerkerei (zur Grünfärbung der Flammen), in der Malerei u. s. w.

Oxyd und Hydroxyd des Baryums.

Baryumoxyd, Baryt, BaO, hinterbleibt beim starken Glühen von Baryumnitrat als grauweisse Masse, die sich mit Wasser unter Erhitzen zu Baryumhydroxyd, Aetzbaryt, Barythydrat, $Ba(OH)_2$ verbindet. Eine Lösung desselben in Wasser ist das als Reagenz benutzte Barytwasser. Durch die Einwirkung der Kohlensäure der Luft scheidet sich aus dem Barytwasser unlösliches weisses Baryumcarbonat ab:

$$\underbrace{Ba(OH)_2}_{\text{Baryum-hydroxyd}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} = \underbrace{BaCO_3}_{\text{Baryum-carbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Beim Erhitzen von Baryumoxyd in einem Luft- oder Sauerstoffstrom gegen 300° nimmt 1 Molekül noch ein Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumsuperoxyd, jenen Körper, welcher beim Behandeln mit verdünnten Säuren Wasserstoffsuperoxyd liefert (s. S. 52):

$$\underbrace{BaO_2}_{\text{Baryumsuper-oxyd}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{H_2O_2}_{\text{Wasserstoff-superoxyd.}}$$

Salze des Baryums.

Baryumchlorid. Baryumsulfat. Baryumnitrat.

Baryumchlorid, Chlorbaryum, Baryum chloratum, $BaCl_2$. Das natürlich vorkommende Baryumcarbonat wird in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Krystallisation eingedampft und das ausgeschiedene Baryumchlorid umkrystallisirt:

$$\underbrace{BaCO_3}_{\text{Baryumcarbonat}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{BaCl_2}_{\text{Baryumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Vortheilhafter benutzt man das natürlich vorkommende Baryumsulfat, den Schwerspath, zur Darstellung.

Man formt denselben unter Beimischung von Mehl und Wasser zu einem dicken Teig, welcher nach dem Austrocknen stark geglüht

wird. Das Mehl verkohlt hierbei, und die Kohle veranlasst eine Reduktion des Baryumsulfats zu Baryumsulfid:

$$\underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{4\,C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{BaS}_{\text{Baryumsulfid}} + \underbrace{4\,CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Salzsäure löst das Baryumsulfid unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu Baryumchlorid:

$$\underbrace{BaS}_{\text{Baryumsulfid}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{BaCl_2}_{\text{Baryumchlorid}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Das Baryumchlorid krystallisirt mit 2 Mol. Wasser in farblosen, rhombischen Tafeln. Eine Lösung von 1 Th. des Salzes in 19 Th. Wasser wird als Reagenz auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze benutzt. Zu gleichem Zwecke findet auch das salpetersaure Salz Anwendung, welches beim Behandeln des durch Reduktion erhaltenen Baryumsulfids mit Salpetersäure dargestellt wird:

$$\underbrace{BaS}_{\text{Baryumsulfid}} + \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{Ba(NO_3)_2}_{\text{Baryumnitrat}} + \underbrace{H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Das **Baryumnitrat**, salpetersaures Baryum, Baryum nitricum, enthält kein Krystallwasser und bildet farblose, oktaëdrische Krystalle. Dieselben finden vorzugsweise zur Grünfärbung von Flammen in der Feuerwerkerei Anwendung.

Baryumsulfat, schwefelsaures Baryum, Baryum sulfuricum, $BaSO_4$. Das natürlich vorkommende Baryumsulfat heisst Schwerspath und soll fein gemahlen zur Beschwerung von Mehl mehrfach verwendet worden sein. Ein auf künstlichem Wege durch Fällung löslicher Baryumsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natrium erhaltenes Baryumsulfat:

$$\underbrace{BaCl_2}_{\text{Baryumchlorid}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} = \underbrace{BaSO_4}_{\text{Baryumsulfat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}}$$

führt den Namen Permanentweiss oder Blanc fixe und dient entweder für sich oder zusammen mit Bleioxyd mit Leinölfirniss verrieben als weisse Anstrich-(Oel-)farbe.

Die löslichen Baryumsalze sind giftige Körper.

Nachweis der Baryumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Baryumverbindungen grün gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in selbst stark verdünnten Lösungen der Baryumsalze einen weissen Niederschlag von Baryumsulfat hervor.

Strontium.

Strontium. Sr = 87,5.

Zweiwerthig.

Klaproth und Hope wiesen 1793 in dem Mineral Strontianit eine eigenthümliche Erde nach, und Bunsen schied durch Elektrolyse des Strontiumchlorids das Strontium metallisch ab.

Vorkommen. Das Strontium findet sich, in entsprechenden Verbindungen, wie das Baryum, doch seltener, als Sulfat (schwefelsaures Strontium, Coelestin) und als Carbonat (kohlensaures Strontium, Strontianit).

Gewinnung. Das bei der Elektrolyse des Strontiumchlorids erhaltene Strontium bildet ein gelbes, dehnbares Metall.

Von den Salzen des Strontiums findet die Bromverbindung neuerdings bei Magenerkrankungen und bei Epilepsie Anwendung, während das Strontiumnitrat in der Feuerwerkerei zur Rothfärbung von Flammen dient.

Salze des Strontiums.

Strontiumbromid. Strontiumnitrat.

Strontiumbromid, Bromstrontium, Strontium bromatum, $SrBr_2$, wird durch Behandeln von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid mit starker Bromwasserstoffsäure und Eindampfen des Filtrats zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt mit 6 Mol. Wasser in langen, farblosen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Durch Erwärmen bei 100° entweicht das Krystallwasser, und man erhält ein weisses, wasserlösliches, in Alkohol wenig lösliches Pulver, das Strontium bromatum pulveratum anhydricum.

Strontiumnitrat, salpetersaures Strontium, Strontium nitricum, $Sr(NO_3)_2$, wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat oder Strontiumsulfid in Salpetersäure und Eindampfen zur Krystallisation dargestellt. Es krystallisirt wasserfrei und löst sich leicht in Wasser. Der Flamme ertheilt es eine schöne Rothfärbung. — Die Strontiumsalze sind, im Gegensatze zu den Baryumsalzen, nicht giftig.

Nachweis der Strontiumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Strontiumverbindungen purpurroth gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in concentrirten Lösungen der Strontiumsalze einen weissen Niederschlag von Strontiumsulfat hervor. Dasselbe ist nicht so unlöslich wie das Baryumsulfat. Unterschieden sind beide Sulfate dadurch, dass das Strontiumsulfat beim Behandeln mit Natriumcarbonat- oder Ammoniumcarbonatlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur nach Verlauf mehrerer Stunden in Strontiumcarbonat umgewandelt wird:

$$\underbrace{SrSO_4}_{\text{Strontiumsulfat}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{SrCO_3}_{\text{Strontiumcarbonat}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}},$$

während das Baryumsulfat erst beim Kochen mit Natriumcarbonat die entsprechende Zersetzung erleidet.

Calcium.

Calcium. $Ca = 40$.

Zweiwerthig.

Das Calcium wurde 1808 zuerst von Davy durch Elektrolyse des Calciumoxyds erhalten.

Vorkommen. Calciumverbindungen finden sich in sehr grosser Verbreitung in der Natur, als

Calciumchlorid (im Meerwasser und in Mineralwässern),

Calciumfluorid (Flussspath),

Calcium-Magnesiumchlorid (Tachhydrit, $CaCl_2 + 2MgCl_2 + 12H_2O$),

Calciumsulfat, wasserfrei Anhydrid, mit 2 Mol. Wasser $= CaSO_4 + 2H_2O$, Gyps genannt,

Calciumphosphat (Phosphorit, $Ca_3(PO_4)_2$),

Calciumcarbonat, in sehr grosser Menge als Kreide, Kalkstein, Marmor,

endlich sind

Calciumsilicate, besonders mit anderen Silicaten verbunden, ein häufiges Vorkommniss.

Gewinnung und Eigenschaften. Das bei der Elektrolyse des Calciumchlorids erhaltene Calcium bildet ein glänzendes, gelbes

Metall von grosser Dehnbarkeit. Es schmilzt bei Rothglühhitze und verbrennt mit leuchtend gelbem Licht.

Verbindungen des Calciums mit den Halogenen.

Calciumchlorid, Calciumfluorid.

Calciumchlorid, Chlorcalcium, Calcium chloratum, $CaCl_2$, kommt im Meerwasser und in verschiedenen Mineralquellen vor und wird durch Behandeln von Calciumcarbonat mit Salzsäure und Verdampfen der Lösung erhalten:

$$\underbrace{CaCO_3}_{\text{Calcium-carbonat}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasser-stoff}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calcium-chlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Aus der sirupdicken Lösung krystallisirt das Calciumchlorid mit 6 Molekülen Wasser in grossen, durchsichtigen Krystallen, die beim Erwärmen schmelzen und Wasser verlieren. Erhitzt man über 200°, so gehen die letzten Antheile Wasser fort, und es bleibt als weisse krystallinische Masse Calcium chloratum siccum zurück, welches vermöge seiner Eigenschaft, aus der Umgebung mit grosser Begierde Wasser anzuziehen, zum Trocknen von Gasen oder anderen Körpern benutzt wird.

Calciumfluorid, Fluorcalcium, Calcium fluoratum, $CaFl_2$. Das in der Natur in Würfel- oder Oktaëderform vorkommende Calciumfluorid führt den Namen Flussspath und ist durch fremde Beimengungen meist verschieden gefärbt. Auch die Knochen und Zähne enthalten in kleiner Menge Calciumfluorid. Der Flussspath ist in Wasser nur wenig löslich und wird durch Einwirkung von Schwefelsäure unter Entbindung von Fluorwasserstoff (Flusssäure) (s. S. 42) zerlegt. Man benutzt den Flussspath als Flussmittel beim Ausbringen der Metalle.

Oxyd und Hydroxyd des Calciums.

Calciumoxyd, Kalk, Aetzkalk, gebrannter Kalk, Calcium oxydatum, Calcaria usta, CaO. Beim heftigen Glühen des in grosser Menge in der Natur vorkommenden Calciumcarbonats (s. dort!) zerfällt dasselbe unter Kohlensäureentwicklung zu Calciumoxyd:

$$\underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} = \underbrace{CaO}_{\text{Calciumoxyd}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Man nimmt das Glühen in sog. Kalköfen vor, die entweder, wie Fig. 50 zeigt, jedesmal frisch gefüllt werden müssen, oder, wie

Fig. 51, einen fortlaufenden Betrieb gestatten. Da Kohlensäure zur Herstellung mancher chemischen Stoffe (z. B. bei der Ammoniak-Soda-Darstellung) oder auch zur Gewinnung flüssiger Kohlensäure und zu anderen Zwecken vielfach Verwendung findet, so verbindet man die Kalköfen mit einer Röhrenleitung, um die entweichende Kohlensäure aufzufangen. Das beim Glühen des Calciumcarbonats hinterbleibende Calciumoxyd bildet je nach der Reinheit des Ausgangsstoffes eine weisse oder grauweisse, unschmelzbare Masse, welche aus der Luft Kohlendioxyd und Wasser mit grosser Begierde anzieht. Man benutzt es zum Austrocknen feuchter Salze, von Vegetabilien u. s. w. Um ein für die chemische Analyse brauchbares

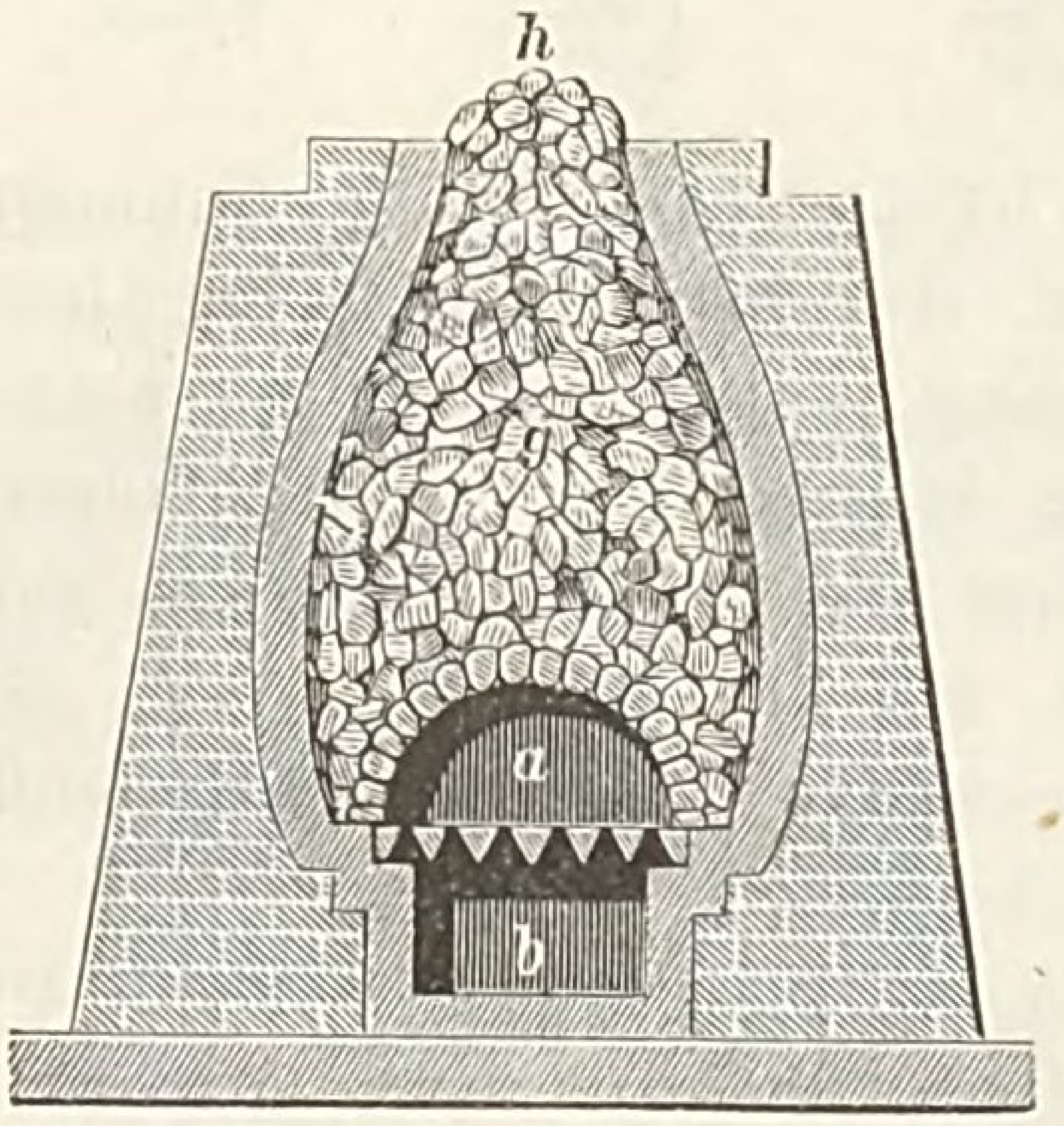


Fig. 50. Kalkofen.

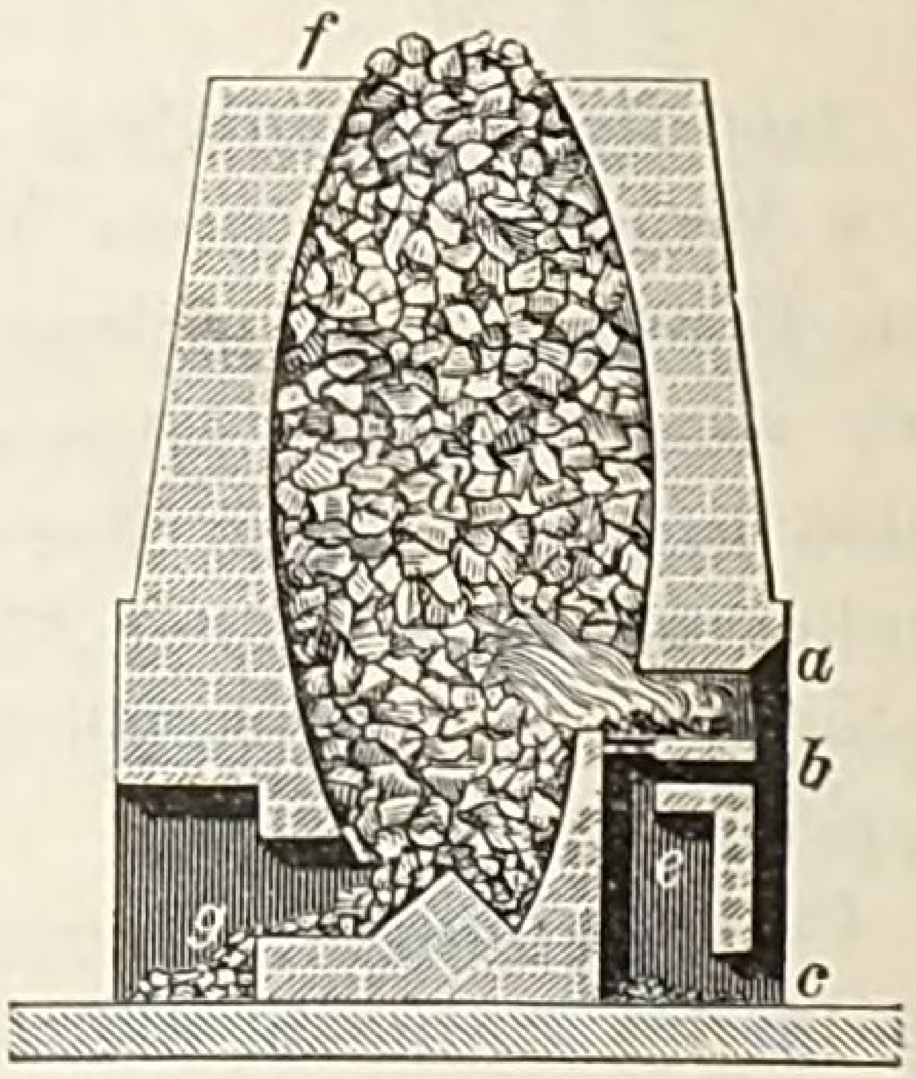


Fig. 51. Kalkofen, für fortlaufenden Betrieb eingerichtet.

reines Calciumoxyd zu gewinnen, glüht man den in fast chemischer Reinheit zu beschaffenden Marmor und nennt den solcherart gewonnenen Körper Calcaria usta e marmore. Mit wenig Wasser übergossen, verwandelt sich das Calciumoxyd unter starkem Aufblähen und Erhitzen, wobei ein Theil Wasser dampfförmig entweicht, in Calciumhydroxyd:

$$\underbrace{CaO}_{\text{Calciumoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Ca(OH)_2}_{\text{Calciumhydroxyd.}}$$

Man nennt diesen Vorgang „Löschen des Kalkes“ und den entstandenen Körper „gelöschten Kalk“.

Calciumhydroxyd, Kalkhydrat, $Ca(OH)_2$, ist ein lockeres, alkalisch reagirendes Pulver von ätzendem Geschmack, das beim Glühen unter Wasserverlust wieder in Calciumoxyd zurückverwandelt wird. Mischt man Calciumhydroxyd mit wenig Wasser, so entsteht ein dicker, weisser Brei (Kalkbrei), welcher auf Zusatz

von Quarzsand den Mörtel liefert. Letzterer erhärtet an der Luft, indem sich durch die Einwirkung von Kohlensäure theils Calciumcarbonat, theils ein sehr festes Calciumsilicat bildet. Beim Mauern legt man eine frische Mörtelschicht zwischen die Mauersteine, deren poröse Oberflächen man zuvor mit Wasser benetzt, um ein Eindringen des im Mörtel selbst enthaltenen Wassers zu verhindern. Zum Unterschiede von dem Luftmörtel bezeichnet man als Wasser- oder hydraulischen Mörtel oder Cement eine hauptsächlich aus Kalk, Kieselsäure und Thonerde bestehende pulverförmige Masse, welche die Eigenschaft hat, mit Wasser steinhart zu werden.

Wird der Kalkbrei mit Wasser verdünnt, so erhält man eine milchähnliche Flüssigkeit (Kalkmilch), welche zum Tünchen von Wänden und zu Desinfectionszwecken Verwendung findet.

Calciumhydroxyd löst sich in ca. 800 Th. kalten Wassers zu einer farblosen, klaren, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, dem Kalkwasser, Aqua Calcariae, welches beim Einblasen von Kohlensäure unter Bildung von Calciumcarbonat sich trübt.

Bereitung von Kalkwasser. Man verwendet hierzu am besten gebrannten Marmor, welcher von Alkalisalzen frei ist. Bei Anwendung von gebranntem Kalk muss man den ersten wässerigen Aufguss, in welchem Alkalihydroxyde und Alkalichloride enthalten sind, fortgiessen.

Man löscht daher 1 Th. gebrannten Kalks mit 4 Th. Wasser, mischt unter Umrühren mit 50 Th. Wasser und entfernt nach einigen Stunden die überstehende Flüssigkeit. Den Bodensatz vermischt man sodann von neuem mit 50 Th. Wasser und filtrirt vor dem Gebrauch das fertige Kalkwasser.

Sauerstoffsalze des Calciums.

Calciumhypochlorit. Calciumsulfat. Calciumphosphat. Calciumcarbonat. Calciumsilicat.

Calciumhypochlorit, unterchlorigsaures Calcium, Calcium hypochlorosum, $Ca<^{OCl}_{OCl}$, ist der wesentliche Bestandtheil des zu Bleich- und Desinfektionszwecken benutzten Chlorkalks, Calcaria chlorata. Derselbe bildet ein weisses oder weissliches Pulver von chlorähnlichem Geruch, löst sich in Wasser nur theilweise und soll nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 25 Th. wirksames Chlor enthalten. Auf Zusatz von Säuren wird dasselbe frei gemacht:

$$\underbrace{Ca(OCl)_2}_{\text{Calciumhypochlorit}} + \underbrace{4\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{4\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Das Calciumhypochlorit ist im Chlorkalk an Calciumchlorid gebunden $(Ca(OCl)_2 . CaCl_2)$; ausserdem enthält der Chlorkalk Calciumhydroxyd beigemengt. Man stellt den Chlorkalk dar, indem man bei

einer 25° nicht übersteigenden Temperatur Chlorgas über gelöschten Kalk leitet, welcher in dünner Schicht in geschlossenen Kammern ausgebreitet ist. An der Luft erleidet der Chlorkalk durch Einwirkung der Kohlensäure eine Zersetzung, indem sich Chlor entwickelt. Auch Licht und Wärme bewirken unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff eine Zerlegung in chlorsaures Calcium (Calciumchlorat) und Calciumchlorid. Ein solches Gemenge zieht dann sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und wird zu einer schmierigen Masse verändert.

Der Chlorkalk bietet ein bequemes Mittel zur Entwicklung freien Chlors dar und wird daher benutzt, wenn eine Wirkung des letzteren (zu Desinfektions- und Bleichzwecken) beabsichtigt ist.

Rührt man Chlorkalk mit Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und versetzt unter Umrühren mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so scheidet sich unlösliches Calciumcarbonat ab, und im Filtrat befinden sich Natriumhypochlorit (unterchlorigsaures Natrium) und Natriumchlorid:

$$\underbrace{Ca(OCl)_2 . CaCl_2}_{\text{Chlorkalk}} + \underbrace{2 Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} = \underbrace{2 CaCO_3}_{\text{Calcium-carbonat}} + \underbrace{2 NaOCl}_{\text{Natrium-hypochlorit}} + \underbrace{2 NaCl}_{\text{Natrium-chlorid.}}$$

Diese Lösung führt den Namen Labarraque'sche Bleichflüssigkeit und war früher als Liquor Natrii hypochlorosi oder Liquor Natri chlorati in Pharm. Germ. I aufgeführt.

Calciumsulfat, schwefelsaures Calcium, Calcium sulfuricum, $CaSO_4$, findet sich weit verbreitet in der Natur und heisst in wasserfreier Form Anhydrit, mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt Gyps (Gips) und zwar je nach der Krystallform Gypsspath (monokline Krystalle), Marienglas oder Fraueneis, Glacies Mariae (in dünne, durchsichtige Blätter spaltbar), Alabaster (zusammenhängende, körnig-krystallinische Massen von marmorähnlicher Beschaffenheit), Fasergyps (lässt sich wie Fasern auseinanderziehen). Calciumsulfat kommt ferner in einigen Pflanzen, in der Ackererde und in den meisten Quellwässern vor.

Auf künstlichem Wege gewinnt man Calciumsulfat durch Fällen der concentrirten Lösung eines Calciumsalzes mit einem schwefelsauren Salz:

$$\underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} = \underbrace{CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat}} + \underbrace{2 NaCl}_{\text{Natriumchlorid.}}$$

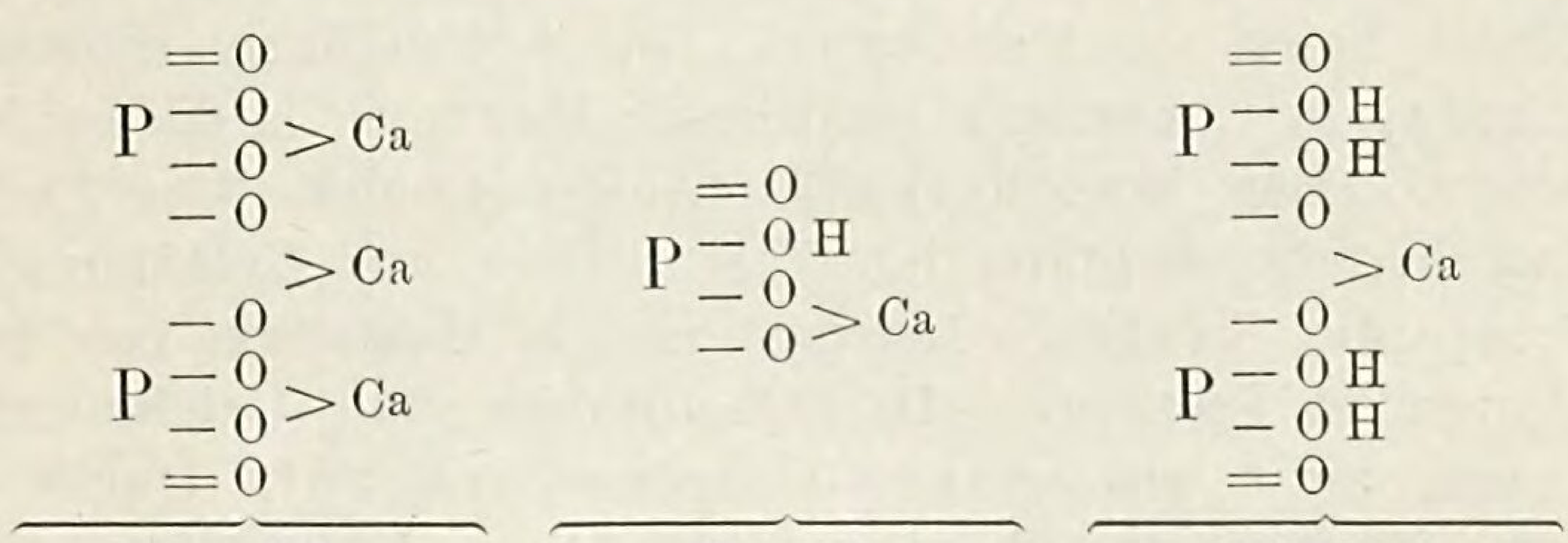
Das mit 2 Mol. Wasser krystallisirende Calciumsulfat löst sich bei 0° in 415 Th. Wasser, bei 18° in 386 Th., welche Lösung

(Gypswasser) als Reagenz benutzt wird. Erwärmt man die bei mittlerer Temperatur gesättigte Gypslösung, so trübt sie sich. Durch Zusatz von Säuren oder von Salzen, wie Natriumchlorid, Ammoniumchlorid u. s. w., wird die Löslichkeit des Gypses in Wasser erhöht.

Erhitzt man gepulverten Gyps auf 150 bis 200°, so verliert er sein Krystallwasser und geht in gebrannten Gyps, Gypsum ustum, Calcium sulfuricum ustum über. Der gebrannte Gyps besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser wiederum 2 Moleküle desselben zu binden und damit zu einer steinharten Masse zu erstarren. Man benutzt diese Eigenschaft zur Herstellung von Verbänden, von Abdrücken, Figuren u. s. w. Wird beim Erhitzen des Gypses die Temperatur von 200° überschritten, so verliert das hinterbleibende Calciumsulfat die Eigenschaft, mit Wasser angerührt schnell zu erhärten: man nennt es sodann todtgebrannten Gyps oder Annalin. Ein guter Gyps muss, mit der halben Gewichtsmenge Wasser gemischt, innerhalb 5 Minuten erstarren.

Calciumphosphat, phosphorsaures Calcium, secundäres Calciumphosphat, Calcium phosphoricum, $CaHPO_4 + 2H_2O$.

Von den drei möglichen und bekannten Calciumsalzen der Orthophosphorsäure:



$Ca_3(PO_4)_2$ Tertiäres Calciumphosphat, neutrales Calciumphosphat — $CaHPO_4$ Secundäres Calciumphosphat, Dicalciumphosphat — $Ca(H_2PO_4)_2$ Primäres Calciumphosphat, Monocalciumphosphat,

welche je nach den Versuchsbedingungen durch Fällen einer Lösung von Calciumchlorid mittelst Natriumphosphats entstehen, wird das mittlere, das secundäre Calciumphosphat medicinisch verwendet. Das tertiäre Calciumphosphat findet sich in mächtigen Lagern als Phosphorit in der Natur und bildet ferner den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Behandelt man Knochenasche oder Phosphorit mit Schwefelsäure, so entsteht ein Gemenge aus primärem Calciumphosphat und Calciumsulfat (s. Phosphor, S. 85). Das aus Phosphorit hergestellte Gemenge ist das geschätzte Düngemittel Superphosphat.

Darstellung von **Calcium phosphoricum** Ph. G. III. Man übergiesst 20 Th. Calciumcarbonat (weissen Marmor) mit einem Gemisch aus 50 Th. Salzsäure (25 Proc. HCl) und 50 Th. Wasser und erwärmt, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber, wodurch die in Lösung zurückgehaltene Kohlensäure ausgetrieben wird. Um kleine Mengen mit in Lösung gegangener Eisenoxydulsalze abzuscheiden, fügt man zur klaren Lösung Chlorwasser, erwärmt bis zum Wiederverschwinden des Chlorgeruchs und versetzt mit 1 Th. Calciumhydroxyd, worauf bei einer Temperatur von gegen 40° das durch Einwirkung des Chlors entstandene Eisenoxydsalz zerlegt, und braunes hydratisches Eisenoxyd niedergeschlagen wird.

Der filtrirten, mit 1 Th. Phosphorsäure angesäuerten Calciumchloridlösung wird nach dem Erkalten eine filtrirte Lösung von 61 Th. Natriumphosphat in 300 Th. warmen Wassers, die bis auf 25 bis 20° abgekühlt ist, unter Umrühren hinzugefügt. Man setzt das Umrühren so lange fort, bis der Niederschlag krystallinisch geworden ist, sammelt ihn auf einem angefeuchteten, leinenen Tuche und wäscht ihn so lange mit Wasser aus, als noch die abtropfende Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung getrübt wird. Man presst hierauf den Niederschlag aus, trocknet bei gelinder Wärme und pulvert ihn.

Das solcherart dargestellte Calciumphosphat bildet ein leichtes, weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver, welches von Salzsäure und Salpetersäure leicht aufgenommen wird.

Calciumcarbonat, kohlensaures Calcium, $CaCO_3$, kommt in grosser Verbreitung in der Natur vor: in hexagonalen Rhomboëdern krystallisirt heisst es Kalkspath, in sechsseitigen rhombischen Säulen Arragonit, körnig-krystallinisch Marmor, in derben Massen Kalkstein. Der Muschelkalk (Austernschalen [Conchae] und Korallen) besteht ebenfalls im Wesentlichen aus Calciumcarbonat, desgleichen die Kreide. Letztere ist ein Haufwerk von Schalen mikroskopischer Seethiere. Das Quellwasser hält Calciumcarbonat gelöst, und zwar als saures Calciumcarbonat. Durch Hitze, also beim Kochen des Wassers, wird diese Verbindung zerstört, Kohlensäure entweicht, und Calciumcarbonat setzt sich, weil in kohlensäurefreiem Wasser nahezu unlöslich, in dichten Krusten (Kesselstein) ab:

$$\underbrace{Ca(HCO_3)_2}_{\text{Saures Calciumcarbonat (im reinen Zustand nicht bekannt)}} = \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

In Form eines feinen weissen Niederschlags erhält man Calciumcarbonat durch Fällen eines löslichen Calciumsalzes mit Natriumcarbonat:

$$\underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid.}}$$

Darstellung von **Calcium carbonicum praecipitatum** Ph. G. III. Wie bei Calcium phosphoricum angegeben, stellt man sich aus weissem Marmor und verdünnter Salzsäure, von welch' letzterer man einen Ueberschuss vermeidet, eine Lösung von Calciumchlorid her, befreit dieselbe durch Zusatz von Chlorwasser und Behandeln mit Calciumhydroxyd von Eisen und fügt zu der filtrirten warmen Lösung eine solche von Natriumcarbonat in Wasser bis zur schwach alkalischen Reaktion. Man lässt den Niederschlag absetzen, hebt die überstehende Flüssigkeit ab, rührt nochmals mit destillirtem Wasser durch, entfernt nach dem Absetzen wiederum die Flüssigkeit und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Das Auswaschen mit destillirtem Wasser auf dem Filter wird so lange fortgesetzt, bis eine ablaufende Probe, mit Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitratlösung keine Trübung mehr zeigt. Der Niederschlag wird hierauf ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Zum Auflösen von 1 kg Marmor ($CaCO_3 = 100$) gehören 2,920 kg 25procentiger Salzsäure ($2\,HCl = 73$) und zum Zerlegen des Calciumchlorids 2,860 kg krystallisirten Natriumcarbonats ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O = 286$). Diese Verhältnisse unterligen aber je nach dem Reinheitsgrad der betreffenden Körper gewissen Schwankungen.

Das so gewonnene Calciumcarbonat bildet ein weisses, mikrokrystallinisches, in Wasser nahezu unlösliches, in kohlensäurehaltigem Wasser leichter lösliches Pulver.

Calciumsilicat, kieselsaures Calcium, kommt in wechselnder Zusammensetzung, besonders in Verbindung mit anderen Silicaten, in der Natur vor und ist ein Hauptbestandtheil eines der wichtigsten Industrieerzeugnisse, des „Glases".

Das Glas ist im Wesentlichen ein Doppelsilicat und besteht aus Calciumsilicat und Natriumsilicat (Natronglas) oder Calciumsilicat und Kaliumsilicat (Kaliglas). Aus Natronglas werden wegen seiner Leichtschmelzbarkeit und Billigkeit die meisten Glasgegenstände, wie Fensterscheiben, Flaschen, Trinkgefässe, chemische Geräthe u. s. w. angefertigt. Das schwer schmelzbare Kaliglas oder böhmische Glas wird besonders zu solchen Gegenständen verarbeitet, welche (wie die Verbrennungsröhren bei der Elementaranalyse organischer Körper) sehr hohen Hitzegraden ausgesetzt werden sollen. Ein sehr reines, zu optischen Zwecken verwendetes Natronglas führt den Namen Crownglas. Bleiglas besteht im Wesentlichen aus Kalium- und Bleisilicat und zeichnet sich durch ein starkes Lichtbrechungsvermögen aus. Auch das Bleiglas (Flintglas) findet gleich anderen Doppelsilicaten Anwendung zur Herstellung optischer Gläser.

Zur Darstellung des Natronglases wird ein Gemenge von Quarzsand (Kieselsäure) mit Soda und Kalk in Muffelöfen erhitzt, bis die geschmolzene Masse keine Blasen mehr aufwirft. Die durch Eisen

grün gefärbte Glasmasse wird sodann durch Zusatz von etwas Braunstein (Mangansuperoxyd) entfärbt; die Entfärbung kommt dadurch zu Stande, dass die durch Mangan erzeugte Violettfärbung die Grünfärbung des Eisens aufhebt. Man bringt hierauf das Glas in die bestimmten Formen und lässt es langsam erkalten.

Die Güte des Glases, d. h. die Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse (Wasser, Säuren, Alkalien, Salze) richtet sich nach seiner Zusammensetzung, und ist deshalb auf letztere besonders dann Gewicht zu legen, wenn das Glas zu chemischen Geräthen oder zu Medicingläsern verwendet werden soll. Aus mangelhaftem Glas löst schon Wasser nicht unwesentliche Mengen von Alkali heraus, welche in ihrer Einwirkung auf Medikamente einen zersetzenden Einfluss ausüben können (Trübung von Alkaloidsalzlösungen durch Abscheidung des freien Alkaloids). Nach R. Weber ist ein Glas von der Zusammensetzung: Kieselsäure (SiO_2) 74,40 Proc., Thonerde (Al_2O_3) 0,70 Proc., Calciumoxyd (CaO) 8,85 Proc., Kaliumoxyd (K_2O) 4,40 Proc. und Natriumoxyd (Na_2O) 11,65 Proc. als ein widerstandsfähiges, gutes Glas zu bezeichnen.

Nachweis der Calciumverbindungen.

Flammenfärbung: Die nicht leuchtende Flamme wird durch alle Calciumverbindungen gelbroth gefärbt.

Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze rufen in concentrirten Lösungen der Calciumsalze einen weissen Niederschlag von Calciumsulfat hervor, welcher von starker Salzsäure gelöst wird.

Oxalsäure oder Ammoniumoxalat erzeugen in den mit Ammoniak versetzten Lösungen von Calciumverbindungen einen weissen Niederschlag von Calciumoxalat, welcher von Essigsäure nicht gelöst, von Salzsäure oder Salpetersäure aber leicht aufgenommen wird.

Magnesium.

Magnesium. $Mg = 24$.

Zweiwerthig.

Das Magnesium wurde 1808 zuerst von Davy durch Elektrolyse des Magnesiumchlorids erhalten.

Vorkommen. Das Magnesium findet sich in der Natur als Carbonat (Magnesit), zusammen mit Calciumcarbonat (Dolomit),

ferner als Sulfat, Chlorid und Silicat. Talk, Serpentin, Meerschaum sind im Wesentlichen Magnesiumsilicate.

Gewinnung und Eigenschaften. Man erhitzt trockenes Magnesiumchlorid unter Beigabe von Natriumchlorid mit metallischem Natrium und zieht die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Durch Destillation gereinigt, bildet das Magnesium ein silberweisses, glänzendes Metall vom spec. Gew. 1,75, welches sich zu Draht oder Bändern ausziehen lässt. Es ist ein an der Luft ziemlich beständiges Metall. Auf Wasser wirkt es erst bei Siedehitze langsam zersetzend ein. Erhitzt man Magnesium an der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit glänzend-weissem Licht zu Magnesiumoxyd. Das Magnesium findet aus diesem Grunde Verwendung zur Herstellung von Blitzlicht (bei photographischen Aufnahmen am Abend) und von Magnesiumfackeln.

Verbindungen des Magnesiums mit den Halogenen.

Von diesen ist das **Magnesiumchlorid**, Chlormagnesium, $MgCl_2$, erwähnenswerth, weil es in grossen Mengen als Nebenerzeugniss bei der Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze gewonnen und neuerdings zur Darstellung von Salzsäure benutzt wird. Bei Gegenwart von Wasser erhitzt, zerlegt sich das Salz im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{MgCl_2}_{\text{Magnesiumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Salzsäure.}}$$

Zumeist schreitet die Zersetzung aber nicht bis zum Magnesiumoxyd vor, sondern es entsteht ein Magnesiumoxychlorid. Das Magnesiumchlorid krystallisirt mit 6 Mol. Wasser; wasserfrei bildet es eine durchscheinende, sehr zerfliessliche Krystallmasse.

Oxyd und Hydroxyd des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia, gebrannte Magnesia, Bittererde, Magnesia usta, MgO, wird dargestellt durch Erhitzen des basischen kohlensauren Magnesiums (Magnesiumsubcarbonats), welches unter Abgabe von Kohlendioxyd und Wasser zu Magnesiumoxyd zerfällt:

$$\underbrace{4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + 4\,H_2O}_{\text{Basisches kohlensaures Magnesium}} = \underbrace{5\,MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{4\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{5\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man drückt das basische kohlensaure Magnesium in einen unglasirten irdenen Topf fest ein und setzt denselben, mit einem Deckel versehen, einer nicht zu starken, andauernden Hitze aus. Lässt die durch das Entweichen von Kohlendioxyd und Wasser bewirkte wellenförmige Bewegung auf der Oberfläche der

Masse nach, so entnimmt man der Mitte eine Probe, rührt dieselbe mit etwas Wasser an und fügt einige Tropfen Salzsäure hinzu. Erfolgt die Auflösung der Magnesia ohne Aufbrausen, entweicht also keine Kohlensäure mehr, so kann die Zersetzung des Carbonats als beendigt angesehen werden.

Durch allzu heftiges Glühen wird das Magnesiumoxyd dichter und selbst krystallinisch. In England pflegt man zur Darstellung von Magnesiumoxyd ein dichteres Magnesiumcarbonat anzuwenden und erzielt dann nicht die „leichte“ Form der deutschen Waare.

Die gebrannte Magnesia bildet ein leichtes, weisses, feines, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren leicht gelöst wird. Aus der Luft nimmt es begierig Kohlensäure und Wasser auf und verwandelt sich nach und nach wieder in basisches kohlensaures Salz.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiahydrat, Magnesia hydrica, $Mg(OH)_2$, wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze auf Zusatz von Alkalihydroxyden als weisser, gallertartiger Niederschlag gefällt:

$$\underbrace{MgSO_4}_{\text{Magnesiumsulfat}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Mg(OH)_2}_{\text{Magnesiumhydroxyd}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Getrocknet bei 100° bildet das Magnesiumhydroxyd ein weisses, schwach alkalisch reagirendes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen Wasser verliert und in Magnesiumoxyd übergeht:

$$\underbrace{Mg(OH)_2}_{\text{Magnesiumhydroxyd}} = \underbrace{MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das frisch gefällte Magnesiumhydroxyd wird auf Zusatz von Ammoniumsalzen leicht gelöst. Sind daher in der Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniumsalze anwesend, so erfolgt auf Zusatz von Alkali keine Fällung.

Sauerstoffsalze des Magnesiums.

Magnesiumsulfat. Magnesiumcarbonat.

Magnesiumsulfat, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz, Magnesium sulfuricum, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, kommt in der Natur im Meerwasser und in vielen Mineralwässern gelöst vor. Letztere führen den Namen Bitterwässer (Friedrichshaller, Saidschützer u. s. w.). Mit 1 Mol. und mit 7 Mol. Wasser krystallisirt findet sich Magnesiumsulfat in den Stassfurter Abraumsalzen; ersteres heisst Kieserit, letzteres Reichardtit. Diese Mineralien dienen neben den in Mineralwasserfabriken durch Behandeln von Magnesit (Magnesiumcarbonat) und Dolomit (Calcium-Magnesiumcarbonat) mit

Schwefelsäure erhaltenen Rückständen zur Darstellung des officinellen, mit 7 Mol. Wasser krystallisirenden Magnesiumsulfats.

In den Kohlensäureentwicklungsgefässen der Mineralwasserfabriken hinterbleibt bei Verwendung von Magnesit und Schwefelsäure:

$$\underbrace{MgCO_3}_{\text{Magnesiumcarbonat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{MgSO_4}_{\text{Magnesiumsulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

ein durch Eisen, Mangan u. a. Körper verunreinigtes Magnesiumsulfat. Man löst dasselbe in Wasser, erwärmt unter Einleiten von Chlorgas, wodurch das Eisen oxydirt und sodann auf Zusatz von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd niedergeschlagen wird. Nach dem Absitzen filtrirt man, säuert mit etwas Schwefelsäure an und dampft bis zum Beginn der Krystallisation ein. Man füllt die Sulfatlauge sodann in Holzbottiche, stört die Krystallisation durch häufigeres Umrühren und erhält hierdurch ein kleinkrystallinisches Salz.

Das Magnesiumsulfat besteht, langsam krystallisirt, aus grossen, durchsichtigen Prismen. Das durch gestörte Krystallisation erhaltene, handelsübliche Salz bildet kleine, farblose, an der Luft kaum verwitternde, prismatische Krystalle von bitterem, salzigem Geschmack. 10 Th. des krystallisirten Salzes werden von 8 bis 9 Th. Wasser von mittlerer Temperatur und von 3 Th. siedenden Wassers gelöst. In Weingeist ist es unlöslich. Die wässerige Lösung des Magnesiumsulfats reagirt auf Lackmus neutral, während das äusserlich ähnliche, giftige Zinksulfat Lackmus röthet.

Erhitzt man Magnesiumsulfat in einer Porzellanschale im Wasserbade unter bisweiligem Umrühren, so dass von 100 Th. 35 bis 37 Gewichtstheile verloren gehen, so hinterbleibt ein Magnesiumsulfat mit noch annähernd 2 Mol. Wasser. Man schlägt das Pulver durch ein Sieb und verwendet es in den Fällen, wo Magnesium sulfuricum siccum („entwässertes Magnesiumsulfat") arzneilich verordnet ist. Erwärmt man dieses Pulver längere Zeit, so verliert es noch 1 Mol. Wasser und geht in die Verbindung $MgSO_4 + H_2O$ über. Das letzte Mol. Wasser (Konstitutionswasser) lässt sich erst beim Erhitzen über 200° austreiben.

Magnesiumcarbonat. In der Natur findet sich in Rhomboëdern krystallisirt ein kohlensaures Magnesium als Magnesitspath oder Talkspath, in derben Massen als Magnesit. Mit Calciumcarbonat in Verbindung kommt Magnesiumcarbonat als Dolomit in mächtigen Gebirgsstöcken vor.

Durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Kalium- oder Natriumcarbonat erhält man ein basisches kohlensaures Magnesium. Ein solches ist das officinelle

Magnesium carbonicum oder die Magnesia alba, $4 MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4 H_2O$. Zur Darstellung dieser Verbindung fällt man heiss eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einer solchen von Natriumcarbonat, wobei sich reichlich Kohlensäure entwickelt:

$$\underbrace{5 MgSO_4}_{\text{Magnesiumsulfat}} + \underbrace{5 Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{5 H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$= \underbrace{4 MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4 H_2O}_{\text{Basisches kohlensaures Magnesium}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{5 Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Bringt man beide Lösungen kalt zusammen, so scheidet sich zwar ebenfalls basisches kohlensaures Salz ab, die abgespaltene Kohlensäure löst aber einen Theil Magnesiumcarbonat zu saurem kohlensaurem Salz.

Darstellung von Magnesium carbonicum Ph. G. III. Man erwärmt eine Lösung von 1 kg krystallisirten Magnesiumsulfats und 9 kg Wasser auf 60° und versetzt unter Umrühren mit einer gleich warmen Lösung von 1 kg krystallisirten Natriumcarbonats und 9 kg Wasser. Der entstehende weisse Niederschlag wird zunächst decantirend ausgewaschen, sodann auf ein dichtes, leinenes Colatorium gebracht und so lange mit Wasser nachgewaschen, bis dasselbe auf Zusatz von Baryumnitratlösung keine Trübung mehr zeigt, also kein schwefelsaures Salz mehr nachweisbar ist. Hierauf presst man den Niederschlag aus und trocknet ihn, in viereckige Stücke geformt, an der Luft oder bei sehr gelinder Wärme in dem Trockenschrank.

Das solcherart gewonnene officinelle basische Magnesiumcarbonat bildet weisse, leichte, lose zusammenhängende, zu einem lockeren, weissen Pulver zerreibliche Massen, die in Wasser fast unlöslich sind, demselben aber schwach alkalische Reaktion ertheilen. Von verdünnten Säuren wird es unter lebhafter Kohlensäureentwicklung gelöst.

Die Zusammensetzung des basischen kohlensauren Magnesiums ist je nach der bei der Fällung herrschenden Temperatur und je nach der verschiedenen Concentration der verwendeten Lösungen eine wechselnde. Die oben angegebene Zusammensetzung $4 MgCO_3 . Mg(OH)_2 + 4 H_2O$ wird gewöhnlich erzielt, wenn man nach der mitgetheilten Vorschrift arbeitet.

Nachweis der Magnesiumverbindungen.

Flammenfärbung: Magnesiumverbindungen färben die Flamme nicht.

Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat rufen in den Lösungen der Magnesiumsalze weisse Niederschläge hervor

von Magnesiumhydroxyd, bez. basischem Magnesiumcarbonat. In Ammoniumsalzen sind diese Niederschläge löslich; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen wird daher durch Alkalihydroxyde oder -carbonate ein Niederschlag nicht erzeugt.

Natriumphosphat fällt bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsalz (Ammoniumchlorid) in Magnesiumsalzlösungen weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4$, welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeht:

$$\underbrace{2\,Mg(NH_4)PO_4}_{\text{Ammonium-Magnesiumphosphat}} = \underbrace{Mg_2P_2O_7}_{\text{Magnesiumpyrophosphat}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Aluminium.

Aluminium. Al = 27,3.

Dreiwerthig.

Das Aluminium wurde zuerst im Jahre 1827 von Wöhler aus dem Chloraluminium dargestellt.

Vorkommen. Aluminiumverbindungen finden sich in grosser Verbreitung in der Natur. Aus Aluminiumoxyd bestehen die als Edelsteine geschätzten Mineralien Korund, Saphir, Rubin; auch Smirgel ist ein Aluminiumoxyd, welches durch Eisen und andere Körper verunreinigt ist.

Die Mineralien Bauxit und Diaspor sind Aluminiumhydroxyde, Federalaun (Alumen plumosum) ein wasserhaltiges Aluminiumsulfat, Kryolith ein Aluminium-Natriumfluorid. Im Wesentlichen aus Aluminiumsilicat bestehen Kaolin, Thon, weisser und rother Bolus; mit anderen kieselsauren Salzen vorkommend sind Feldspath und Glimmer zu nennen.

Gewinnung. Für die technische Gewinnung des Aluminiums kommt das Natriumaluminiumchlorid in Betracht, aus welchem früher durch Behandlung mit metallischem Natrium das metallische Aluminium abgeschieden wurde. Seit der Vervollkommnung der Elektrotechnik übertrug man das seit langer Zeit bekannte Verfahren der Metallgewinnung mittelst des elektrischen Stromes auch auf die Aluminiumverbindungen. Grätzel hat zu diesem Zweck besondere Reduktionsapparate zusammengestellt, in welchen das mit Kohlenpulver zwischen den beiden Polen in einem Tiegel befindliche Natriumaluminiumchlorid mit Hilfe eines starken elektrischen Stromes

zerlegt wird. Die Anordnung ist dabei so getroffen, dass das bei dem Reduktionsvorgang frei werdende Chlor an der positiven Elektrode für sich fortgeführt wird, ohne mit den zur Beschleunigung des chemischen Vorganges zugeleiteten reducirenden Gasen in Berührung zu kommen.

Leichter noch als das reine Metall sind die Legirungen desselben zu gewinnen.

Eigenschaften. Das Aluminium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, geschmeidiges Metall vom spec. Gew. 2,7 im gehämmerten und 2,56 im gegossenen Zustande. Es schmilzt bei 700°, lässt sich aber bei höherer Temperatur nicht verflüchtigen. An trockener und an feuchter Luft verändert sich reines Aluminium nicht; von kohlensäurehaltigem Wasser wird es nur wenig angegriffen, mehr von salzhaltigem, besonders aber von alkalischen Flüssigkeiten und von stärkeren Säuren.

Aluminiummetall lässt sich zufolge seiner grossen Dehnbarkeit zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen und findet aus diesen Gründen, sowie wegen seiner Leichtigkeit, seines schönen Glanzes und auch seiner Billigkeit neuerdings eine vielfache Verwendung zur Herstellung von Schmuckgegenständen, von Ess- und Trinkgeräthen und anderen Gegenständen des täglichen Gebrauchs. Eine schöne goldähnliche Legirung giebt das Metall mit Kupfer; eine solche Legirung mit 10—12 Proc. Aluminium heisst Aluminiumbronze. Zur Herstellung von Wagebalken ist eine Aluminium-Silberlegirung mit 4 Proc. Aluminium in Benutzung.

Den neueren Untersuchungen zufolge muss man das Aluminium als ein dreiwerthiges Metall ansprechen, während man bisher dasselbe mit vier Werthigkeitseinheiten belegte.

Unter Zugrundelegung der Vierwerthigkeit betrachtete man z. B. das Aluminiumchlorid als der Konstitutionsformel

$$\begin{array}{l} \quad\;\; -\mathrm{Cl} \\ \mathrm{Al}-\mathrm{Cl} \\ \;| \quad -\mathrm{Cl} \\ \;| \\ \;| \quad -\mathrm{Cl} \\ \mathrm{Al}-\mathrm{Cl} \\ \quad\;\; -\mathrm{Cl} \end{array}$$

entsprechend; bei Annahme von drei Werthigkeitseinheiten hat das Aluminiumchlorid die Formel

$$\begin{array}{l} \quad\;\; -\mathrm{Cl} \\ \mathrm{Al}-\mathrm{Cl} \\ \quad\;\; -\mathrm{Cl} \end{array}$$

Oxyd und Hydroxyd des Aluminiums.

Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_3. Die, wie Eingangs erwähnt, in der Natur vorkommenden krystallisirten Aluminiumoxyde sind roth, gelb oder blau gefärbt und führen als Edelsteine die Namen Rubin, Korund, Saphir. Der Smirgel (Lapis Smiridis), ein besonders durch Kieselsäure und Eisenoxyd verunreinigtes Aluminiumoxyd, ist ein geschätztes Putzmittel für metallene Gegenstände. Künstlich erhält man Aluminiumoxyd als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver durch Glühen von Aluminiumhydroxyd:

$$\underbrace{2\,Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} = \underbrace{Al_2O_3}_{\text{Aluminiumoxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Heftig geglühtes Aluminiumoxyd wird auch von Säuren nicht gelöst.

Aluminiumhydroxyd, Thonerdehydrat, Alumina hydrata, Aluminium hydroxydatum, $Al(OH)_3$. In der Natur kommt ein der Formel $AlO(OH)$ entsprechendes, Diaspor genanntes, und ein als Hydrargyllit bezeichnetes Aluminiumhydroxyd von der Formel $Al(OH)_3$ vor. Auf künstlichem Wege erhält man ein Aluminiumhydroxyd von letzterer Zusammensetzung durch Fällung einer Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak:

$$\underbrace{Al_2(SO_4)_3}_{\text{Aluminiumsulfat}} + \underbrace{6\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3\,(NH_4)_2SO_4}_{\text{Ammoniumsulfat.}}$$

Man kann an Stelle des Ammoniaks zur Fällung auch die billigere Soda (Natriumcarbonat) benutzen, da eine Verbindung von Aluminium mit Kohlensäure nicht bekannt ist, beziehentlich eine solche auf das leichteste unter Kohlensäureabgabe zerfällt:

$$\underbrace{Al_2(SO_4)_3}_{\text{Aluminium-sulfat}} + \underbrace{3Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2Al(OH)_3}_{\text{Aluminium-hydroxyd}} + \underbrace{3Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{3CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd löst sich sowohl in verdünnten Säuren, wie auch in Alkalien, und erweist sich daher in ersterer Beziehung als Base, in letzterer als Säure. Die durch Lösen in Aetzalkalien entstehenden Verbindungen des Aluminiumhydroxyds heissen Aluminate:

$$\underbrace{Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Al(ONa)_3}_{\text{Natriumaluminat}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Schon durch Kohlensäure werden die Aluminate wieder zerlegt, indem sich Aluminiumhydroxyd abscheidet und Natriumcarbonat bildet:

$$\underbrace{2\,Al(O\,Na)_3}_{\text{Natriumaluminat}} + \underbrace{3\,C\,O_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{3\,H_2\,O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,Al(O\,H)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3\,Na_2\,C\,O_3}_{\text{Natriumcarbonat.}}$$

Man verwerthet dieses Verhalten, wie wir früher gesehen haben, zur Gewinnung von Soda nach dem Kryolithverfahren (S. 143). Das Aluminiumhydroxyd wird unter dem Namen Alumina hydrata als Zusatz zu Pillenmassen (z. B. mit Silbernitrat) benutzt, und findet besonders in der Technik Anwendung, da es die Fähigkeit besitzt, organische Farbstoffe aus Lösungen niederzuschlagen und damit wasserunlösliche Verbindungen zu bilden. Es diente daher, früher mehr als jetzt, als Beizmittel in der Färberei, um Farbstoffe auf der Gewebsfaser haftend zu machen.

Schon bei schwachem Erhitzen verliert 1 Molekül Aluminiumhydroxyd 1 Molekül Wasser:

$$\underbrace{Al(O\,H)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} = \underbrace{Al\,O(O\,H)}_{\text{Aluminiummetahydroxyd}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}}$$

und geht in das sog. Metahydroxyd über. Von dem letzteren leiten sich mehrere natürlich vorkommende Aluminate ab, von denen die Spinelle (Magnesiumaluminate) vor allem wichtig sind. Bei stärkerem Erhitzen wird Aluminiumhydroxyd vollständig in Aluminiumoxyd verwandelt.

Sauerstoffsalze des Aluminiums.

Aluminiumsulfat. Aluminiumsilicat.

Aluminiumsulfat, schwefelsaures Aluminium, Aluminium sulfuricum, $Al_2(S\,O_4)_3 + 18\,H_2\,O$, wird in reiner Form erhalten durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation:

$$\underbrace{2\,Al(O\,H)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3\,H_2\,S\,O_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Al_2(S\,O_4)_3}_{\text{Aluminiumsulfat}} + \underbrace{6\,H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Es bildet kleine, weisse, atlasglänzende, schuppige Krystalle oder weisse, durchscheinende, krystallinische Massen.

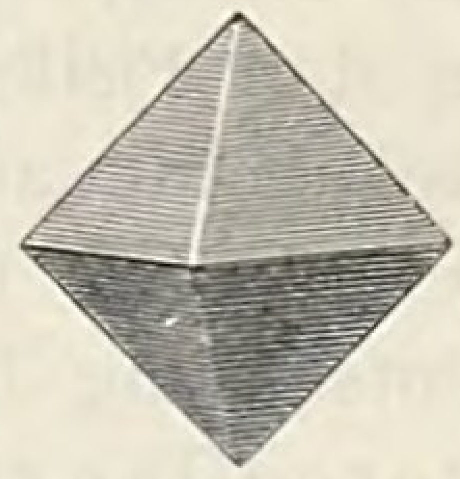
Das rohe Aluminiumsulfat, welches vom Deutschen Arzneibuch aufgeführt und zur Darstellung von Liquor Aluminii acetici benutzt wird, gewinnt man durch Behandeln von Thon (Aluminiumsilicat) mit Schwefelsäure, wobei Kieselsäure abgeschieden wird. Aus der Lösung wird mit Kaliumferrocyanid das Eisen gefällt und

die so vom Eisen befreite Flüssigkeit zur Trockene verdampft, von Neuem mit Wasser aufgenommen, filtrirt, abermals verdampft und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis eine weisse, krystallinische Masse zurückbleibt.

Das Aluminiumsulfat bildet besonders mit den Sulfaten der Alkalimetalle sehr schön krystallisirende Doppelsalze, von welchen das Aluminium-Kaliumsulfat das wichtigste ist.

Aluminium-Kaliumsulfat, Kaliumalaun, Alaun, Alumen, $Al_2K_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. Der Alaun war schon im Alterthum bekannt und wurde in der Färberei und zum Gerben verwendet. In geringer Menge findet sich der Alaun in vulkanischen Gegenden und ist aller Wahrscheinlichkeit nach hier durch Einwirkung von Schwefeldioxyd, beziehentlich daraus gebildeter Schwefelsäure auf Aluminium- und Kaliumverbindungen haltende Gesteine entstanden. Solcher natürlich vorkommender Alaun ist der Aluminiumhydroxyd enthaltende Alaunstein oder Alunit, welcher sich bei Neapel und auf Sicilien findet und nach dem Erhitzen, Ausziehen mit Wasser und Abdampfen in cubische Stücke von röthlicher Farbe geformt, früher unter dem Namen römischer Alaun in den Officinen bekannt war.

Gegenwärtig benutzt man den Alaunschiefer (auch Alaunerde genannt) zur Darstellung des Alauns. Darunter versteht man eine erdige, thonhaltige Braunkohle, welche mit Schwefelkies durchsetzt ist. Dieser Alaunschiefer wird geröstet, d. h. an der Luft erhitzt und hierauf mit Wasser befeuchtet noch längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt. Das aus dem Schwefelkies gebildete Schwefeldioxyd wird durch weitere Oxydation in Schwefelsäure übergeführt und wirkt zerlegend auf das Aluminiumsilicat des Alaunschiefers ein, während das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Eisenoxydul durch Uebergang in basisches Salz noch weitere Mengen Schwefelsäure, beziehentlich schwefelsaures Aluminium liefert. Man laugt mit Wasser aus, versetzt, nachdem man das mit in Lösung gegangene Eisensalz durch Eindampfen und Auskrystallisiren möglichst abgeschieden hat, mit einer entsprechenden Menge Kaliumsulfat und dampft zur Krystallisation ein.


Fig. 52. Oktaëder.

Das zur Alaunbildung nöthige Aluminiumsulfat kann auch aus dem Thon (s. Aluminiumsulfat) unmittelbar gewonnen werden.

Der Kaliumalaun krystallisirt in farblosen, durchscheinenden, harten Oktaëdern (s. Fig. 52) oder bildet krystallinische Bruchstücke, welche häufig oberflächlich bestäubt sind. Er löst sich in 10,5 Th. Wasser und ist in Weingeist unlöslich. Die wässerige Lösung be-

sitzt saure Reaktion und stark zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen auf 80° bis 90° schmilzt der Alaun, giebt bei 115° unter Aufwallen Wasser ab, wird sodann dickflüssig und verliert gegen 300° die letzten Antheile Krystallwasser. Es bleibt eine schwammig-poröse Masse zurück, welche den Namen gebrannter Alaun (Alumen ustum) führt und gleich dem krystallwasserhaltigen Alaun als Aetz- und Blutstillungsmittel, sowie zum Gurgeln bei Katarrhen des Kehlkopfs, angewendet wird.

Erhitzt man Alaun nach vollständiger Entfernung des Krystallwassers auf 350° und darüber hinaus, so entweicht Schwefelsäure, und es bleibt ein basischer gebrannter Alaun zurück, der sich nur theilweise in Wasser löst.

Gleich dem Kaliumalaun ist auch ein Natriumalaun (dieser krystallisirt nur schwierig) und ein Ammoniumalaun darstellbar. Letzterer hat die Zusammensetzung $Al_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ und findet besonders in der Färberei und Gerberei Anwendung. Die Stelle des Aluminiums in den Alaunen kann auch durch andere Metalle ersetzt werden, und man erhält Körper, die manche Uebereinstimmung mit dem Kaliumalaun zeigen, u. a. auch wie dieser mit 24 Mol. Wasser krystallisiren. Solche Alaune sind der

Ammoniak-Eisenalaun $= Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$
und der Chromalaun $= Cr_2K_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$.

Aluminiumsilicat, kieselsaures Aluminium. Wasserfreie Aluminiumsilicate sind die Mineralien Cyanit, Andalusit, Kollyrit. Als Aluminiumdoppelsilicate sind die in grossen Mengen natürlich vorkommenden Mineralien Feldspath (Aluminium-Kaliumsilicat) und Glimmer zu nennen. In Vereinigung mit Quarz bilden diese Doppelsilicate den Granit und Gneiss. Durch Verwitterung, der zufolge das Kaliumsilicat mit Hilfe von Kohlensäure und Wasser in den löslichen Zustand übergeht und von den Pflanzen aus der Ackererde aufgenommen wird, hinterbleibt Aluminiumsilicat. Dasselbe wird dann als Thon bezeichnet. Ein noch am Orte seiner Entstehung lagernder, sehr reiner Thon ist das Kaolin oder die Porcellanerde, welche fein vertheilt und geschlämmt den Hauptstoff zur Herstellung des Porcellans liefert.

Der Thon ist durch Verunreinigungen mannigfacher Art meist bläulich, graugrün, auch gelb gefärbt und bildet eine fettig sich anfühlende Masse, die mit Wasser eine plastische Masse giebt. Der Thon dient zur Herstellung von Thonwaaren, feinerem Steinzeug, Fayence u. s. w. Ein durch Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Sand und andere Körper verunreinigter Thon heisst

Mergel; unter Lehm oder Ziegelthon wird ein gelbgefärbter, sand- und eisenhaltiger Thon verstanden.

Ein nur wenig Sand und nur wenig Calciumcarbonat enthaltender, ziemlich weisser Thon ist der arzneilich verwendete weisse Bolus (Bolus alba). Rother Bolus (Bolus rubra) und armenischer Bolus (Bolus armena) sind durch Eisenoxyd roth gefärbt.

Das unter dem Namen Lasurstein (Lapis lazuli) gekannte, schön blau gefärbte Mineral wurde früher unter der Bezeichnung Ultramarin als Malerfarbe benutzt. Auf künstlichem Wege wird Ultramarin von prächtig blauer Farbe durch Erhitzen eines Gemenges von reinem Thon, Natriumsulfat und Kohle oder von Thon, Natriumcarbonat, Schwefel und Kohle dargestellt. Zunächst entsteht hierbei ein grüngefärbter Körper, das Ultramaringrün, welches bei schwachem Glühen mit Schwefel unter Zutritt von Luft eine blaue Farbe annimmt.

Nachweis der Aluminiumverbindungen.

Glüht man Aluminiumsalze vor dem Löthrohre, befeuchtet die weisse, unschmelzbare Masse sodann mit etwas Kobaltnitratlösung und glüht von Neuem, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Färbung an (Thenard's Blau). Diese Reaktion ist nur bei nicht leicht schmelzbaren Aluminiumverbindungen anzuwenden.

Kalium- oder Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Aluminiumsalze weisses, gallertartiges Aluminiumhydroxyd ab, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Ammoniak oder Natriumcarbonat rufen in Aluminiumsalzlösungen gleichfalls weisse Niederschläge von Aluminiumhydroxyd hervor, die aber von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst werden.

b) Schwermetalle.

Silber.

Argentum. Ag = 108.

Einwerthig.

Das Silber gehört zu den frühest bekannten Metallen.

Vorkommen. Das Silber kommt zum Theil gediegen, zum Theil in Verbindung mit anderen Elementen, am häufigsten mit Schwefel, Arsen, Kupfer, in der Natur vor. Von seinen Erzen sind

als wichtigste zu nennen: das Silberglaserz oder der Silberglanz (Ag_2S), Silberkupferglanz ($CuAgS$), Dunkelrothgültigerz (Ag_3SbS_3), Lichtrothgültigerz (Ag_3AsS_3), Hornsilber ($AgCl$). Ferner findet sich das Silber in den Fahlerzen, in Bleiglanzen und Kupferkiesen.

Gewinnung. Die Silbererze finden sich in reinem Zustande nur selten in grösserer Menge beisammen; meist sind sie Begleiter von Blei-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelerzen, und geht daher die Ausbringung des Silbers mit der Gewinnung anderer werthvoller Metalle Hand in Hand.

Erze, welche gediegenes Silber enthalten, werden gepocht, sodann durch Abschlämmen vom grössten Theil des begleitenden Gesteins getrennt und das Silber durch Zusammenschmelzen mit Blei ausgezogen. Die Bleilegirung wird in dem Treibofen weiter verarbeitet. Letzterer besteht aus einem flachen Herde aus porösen Steinen, welcher mit einer durch einen Krahn beweglichen Haube bedeckt werden kann und mit einem Gebläse in Verbindung steht. Das silberhaltige Blei schmilzt man am Gebläsefeuer, wobei fremde Metalle zunächst oxydirt werden und mit den im Blei vorhandenen mechanischen Verunreinigungen eine Schlacke (Abzug, Abstrich) bilden, welche mit Krücken entfernt wird. Hierauf führt man durch die weiter einwirkende Gebläseluft das Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) über, welches durch eine seitliche Rinne abfliesst, in kleiner Menge aber auch in den porösen Herd eindringt. Ist das Blei vollständig zu Bleioxyd umgewandelt, und bedeckt letzteres nur noch in dünner Schicht das geschmolzene Silber, so schillert die Schicht auf kurze Zeit in den Regenbogenfarben, zerreisst dann aber plötzlich und lässt das stark glänzende geschmolzene Silber zum Vorschein kommen. Man nennt diese Erscheinung, welche die Beendigung des Abtreibens angiebt, den Silberblick.

Silberarmer Bleiglanz wird zunächst zu metallischem Blei reducirt, welches man sodann nach dem Pattinson'schen Verfahren in eine silberreichere Legirung (Reichblei) und in silberfreies Blei (Werkblei) trennt. Zu dem Zweck wird das Rohblei in einem grossen eisernen Kessel eingeschmolzen und langsam erkalten gelassen. Auf beiden Seiten dieses Kessels stehen in einer Reihe je 5 andere Kessel von gleichem Umfang, von denen jeder durch eine besondere Feuerung erhitzt wird. Beim Erkalten des Rohbleis scheidet sich Blei in Krystallen aus, welche silberärmer sind als das in Arbeit genommene Rohblei. Man schöpft diese Krystalle mit einem grossen eisernen, siebartig durchlöcherten Löffel aus und bringt sie in den nächsten Kessel, der sich auf der linken Seite des ersten Schmelzkessels befindet. Das noch flüssig gebliebene Blei, welches an Silber reicher als das Rohblei ist, wird in den nächsten, zur rechten Seite des ersten Schmelzkessels befindlichen Kessel gefüllt. Man erhitzt nun jeden der beiden Kessel für sich von neuem und verfährt mit dem geschmolzenen und nach dem Abkühlen theilweise auskrystallisirten Blei wie vorher. So wandert das ausgeschöpfte krystallisirte Blei nach der einen Seite, das als Mutterlauge zurückgebliebene nach der anderen. Im letzten Kessel der linken Seite erhält man ein fast entsilbertes Blei, im letzten Kessel der rechten Seite ein Reichblei, welches in der vorstehend geschilderten Weise durch Abtreiben auf Silber verarbeitet wird.

Man kann aus silberarmem Blei auch mit Zink das Silber herausziehen. Fügt man zu dem geschmolzenen silberhaltigen Blei $^1/_{20}$ seines Gewichtes geschmolzenen Zinks hinzu und durchrührt mit eisernen Krücken, so nimmt das Zink das in dem Blei befindliche Silber auf und sammelt sich in der Ruhe auf der Oberfläche des Bleis. Man kann es nach dem Erstarren abheben und der Destillation unterwerfen, wobei das Zink sich verflüchtigt und Silber in den Retorten zurückbleibt.

Das zur Silbergewinnung nur noch vereinzelt gebräuchliche Amalgamationsverfahren besteht in Folgendem: Die silberhaltigen Erze werden in Flammöfen unter Zuschlag von Natriumchlorid geröstet, sodann gepulvert und mit Eisenpulver und Wasser in Fässer gebracht, welche sich um ihre Achse drehen. Das entstandene Silberchlorid wird durch das Eisen in metallisches Silber übergeführt:

$$\underbrace{2\,AgCl}_{\text{Silberchlorid}} + \underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} = \underbrace{FeCl_2}_{\text{Eisenchlorür}} + \underbrace{2\,Ag}_{\text{Silber.}}$$

Man giebt hierauf Quecksilber in die Fässer, wodurch das Silber gelöst wird, lässt das flüssige Silberamalgam abfliessen und unterwirft es der Destillation. Das Quecksilber verflüchtigt sich, während Silber zurückbleibt.

Das Extraktionsverfahren der Silbergewinnung geschieht nach Ziervogel in der Weise, dass silberhaltige Kupfererze geröstet und mit kieselsäurehaltigen Schlacken geschmolzen werden. Die hierbei sich bildende Masse besteht aus den Sulfiden des Kupfers, Eisens und Silbers, welches Gemenge durch oxydirendes Erhitzen in Flammöfen in Kupferoxyd, Eisenoxyd und Silbersulfat übergeführt wird. Letzteres lässt sich durch heisses Wasser in Lösung bringen, aus welcher metallisches Kupfer das Silber niederschlägt.

Um chemisch reines Silber darzustellen, fällt man aus silberhaltigen Lösungen das Silber als Chlorid mit Salzsäure oder Natriumchlorid aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser und schmilzt ihn nach dem Trocknen mit Natriumcarbonat oder behandelt ihn mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Das Silber ist ein rein weisses, glänzendes Metall von hellem Klange und grosser Politurfähigkeit. Es ist sehr dehnbar und lässt sich zu dem feinsten Draht ausziehen, sowie zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen (Blattsilber, Argentum foliatum). Sein specifisches Gewicht beträgt 10,5, sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 1000°. An der Luft oxydirt sich das Silber auch in der Glühhitze nicht, hingegen nimmt es beim Schmelzen reichlich Sauerstoff auf, den es beim Erstarren unter Spratzen wieder abgiebt. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich unter Bildung von Schwefelsilber.

Da das Silber ein verhältnissmässig weiches Metall ist, legirt man es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Münzen u. s. w. mit Kupfer.

Von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wird das Silber nicht angegriffen, von Salpetersäure und heisser starker Schwefel-

säure aber leicht gelöst. Die Haloidsäuren (Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure) rufen noch in sehr verdünnten Silbersalzlösungen Niederschläge hervor.

Verbindungen des Silbers mit den Halogenen.

Silberchlorid, $AgCl$, fällt als weisser, käsiger Niederschlag aus, der sich am Licht violett bis schwarz färbt; er wird von Ammoniak und Kaliumcyanid leicht gelöst.

Silberbromid, $AgBr$, ist ein gelblich-weisser, am Licht sich schwärzender Niederschlag, welcher von Ammoniak sehr schwer, von Kaliumcyanidlösung aber leicht aufgenommen wird.

Silberjodid, AgJ, wird als gelber, am Licht sich nur langsam verändernder Niederschlag gefällt, der in verdünntem Ammoniak unlöslich ist, von Kaliumcyanidlösung aber leicht gelöst wird.

Der grossen Lichtempfindlichkeit des Silberbromids verdankt dasselbe seine Anwendung in der Photographie.

Oxyde des Silbers.

Aus den wässerigen Silbersalzlösungen bewirken Kalium- oder Natriumhydroxyd eine Fällung von dunkelbraunem Silberoxyd, Ag_2O. Auch bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak zu Silbersalzlösungen entsteht ein solcher Niederschlag, welcher aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu Silberoxyd-Ammoniak gelöst wird. Diese Lösung findet zum Wäschezeichnen als unauslöschliche Tinte (die Zeuge werden vorher mit Natriumcarbonat- und Gummilösung getränkt und getrocknet), sowie mit gewissen anderen Zusätzen als Haarfärbemittel Verwendung.

Ein Silbersuperoxyd, Ag_2O_2, entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber, auf welchem die Verbindung schwarze Flecke erzeugt. Diese Reaktion dient zum Nachweis des Ozons (s. Ozon S. 49).

Sauerstoffsalze des Silbers.

Silbersulfat. Silbernitrat.

Silbersulfat, schwefelsaures Silber, Argentisulfat, Argentum sulfuricum, Ag_2SO_4, wird durch Auflösen von Silber in heisser concentrirter Schwefelsäure erhalten:

$$\underbrace{2\,Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Ag_2SO_4}_{\text{Silbersulfat}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Silbersulfat bildet kleine, rhombische Prismen, welche von 90 Th. Wasser gelöst werden.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, Argentinitrat, Silbersalpeter, Höllenstein, Argentum nitricum, Lapis infernalis, $AgNO_3$, wird erhalten durch Auflösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure:

$$\underbrace{3\,Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{4\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3\,AgNO_3}_{\text{Silbernitrat}} + \underbrace{NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man verwendet zur Darstellung dieses medicinisch wichtigen Körpers gewöhnlich das kupferhaltige Silber des Handels. Um das Kupfer hieraus abzuscheiden, kann man verschiedene Wege einschlagen:

1. Die durch Behandeln mit Salpetersäure erhaltene Lösung von Silber- und Kupfernitrat wird zur Trockene verdampft und hierauf bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Während das Silbernitrat unverändert bleibt, wird das Kupfernitrat unter Entwicklung von Stickstofftrioxyd und Sauerstoff in Kupferoxyd zersetzt:

$$\underbrace{Cu<\begin{smallmatrix}ONO_2\\ONO_2\end{smallmatrix}}_{\text{Kupfernitrat}} = \underbrace{CuO}_{\text{Kupferoxyd}} + \underbrace{N_2O_3}_{\text{Stickstofftrioxyd}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Man zieht die Schmelze mit Wasser aus, von welchem das Silbernitrat gelöst wird, und dampft nach der Filtration zur Krystallisation ein.

2. Die salpetersaure Lösung des Silbers und Kupfers wird zur Trockene verdampft, um die überschüssige Salpetersäure zu entfernen, mit Wasser aufgenommen und in der Siedehitze mit frisch gefälltem, reinem Silberoxyd versetzt, welches Kupferhydroxyd, bez. Kupferoxyd niederschlägt:

$$\underbrace{Cu(NO_3)_2}_{\text{Kupfernitrat}} + \underbrace{Ag_2O}_{\text{Silberoxyd}} = \underbrace{CuO}_{\text{Kupferoxyd}} + \underbrace{2\,AgNO_3}_{\text{Silbernitrat.}}$$

Wird eine Probe des Filtrats durch Ammoniak nicht mehr blau gefärbt, so ist das Kupfer abgeschieden, und das Filtrat stellt eine Lösung von reinem Silbernitrat dar.

3. Die salpetersaure Lösung des Silbers und Kupfers wird, so lange noch ein Niederschlag entsteht, mit Salzsäure oder Natriumchloridlösung versetzt:

$$\underbrace{AgNO_3}_{\text{Silbernitrat}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{AgCl}_{\text{Silberchlorid}} + \underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure,}}$$

das käsig abgeschiedene Silberchlorid mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Natriumcarbonat erhitzt. Hierbei wird zunächst Silbercarbonat gebildet,

welches gegen 200° in Silberoxyd und Kohlendioxyd zerfällt; gegen 300° wird das Silberoxyd unter Sauerstoffabgabe dann in metallisches Silber übergeführt:

$$\left\{\begin{array}{l} \underbrace{2\,AgCl}_{\text{Silberchlorid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{Ag_2CO_3}_{\text{Silbercarbonat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} \\ \underbrace{Ag_2CO_3}_{\text{Silbercarbonat}} = \underbrace{2\,Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}} \end{array}\right.$$

Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen und das reine Silber von neuem mit Salpetersäure behandelt.

Das Silbernitrat krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln, welche von 0,6 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden. Es ist löslich in etwa 10 Th. Weingeist und in einem Ueberschuss von Salmiakgeist. Erhitzt man es auf 200°, so schmilzt

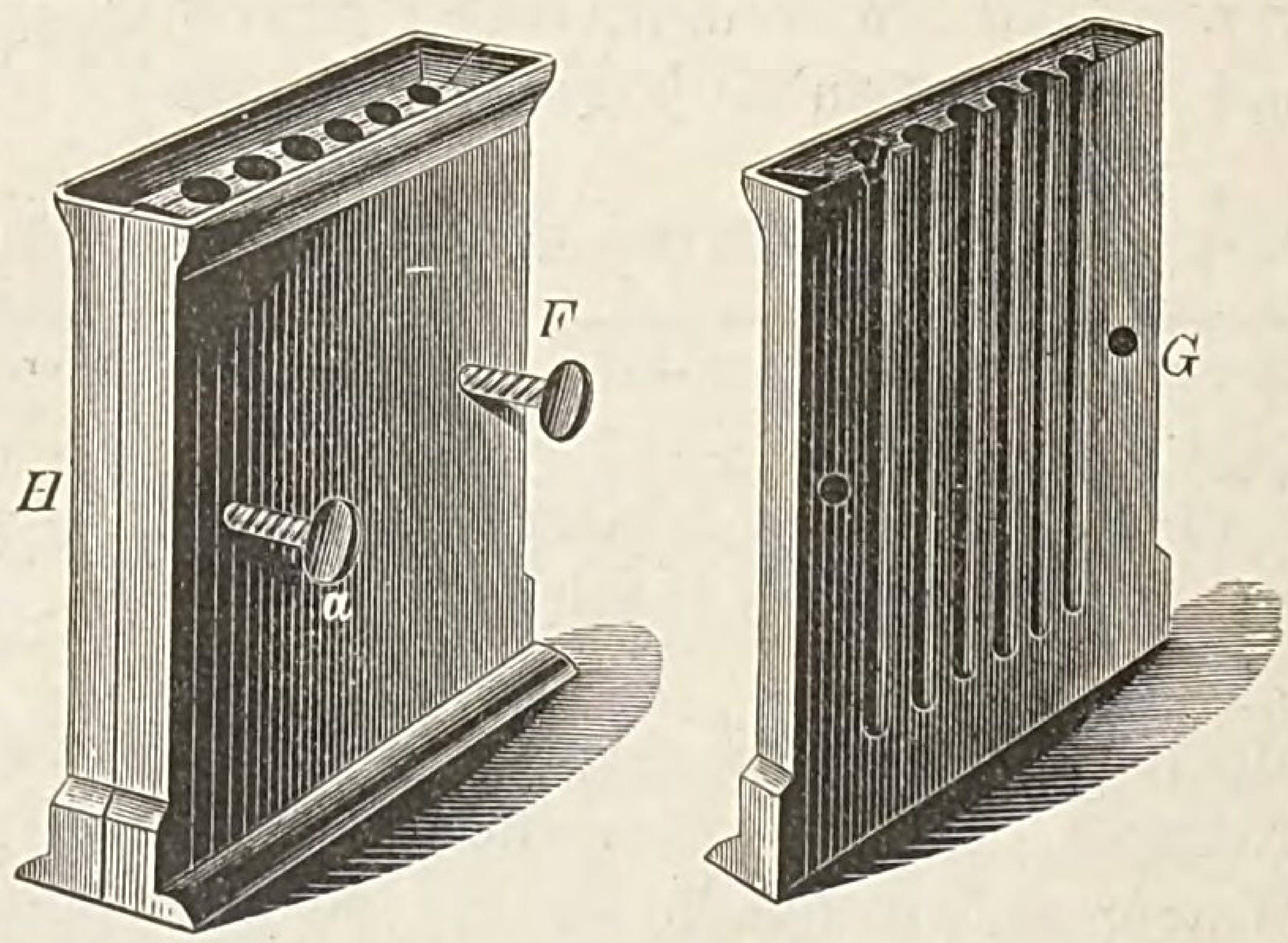


Fig. 53. Höllensteinform aus Stahl.

es und kann dann leicht in Stahlformen (Fig. 53) zu Stängelchen ausgegossen werden. In dieser Form heisst es Höllenstein und wird besonders zum Aetzen benutzt. Um als Aetzmittel milder zu wirken, schmilzt man 1 Th. Silbernitrat und 2 Th. Kaliumnitrat zusammen und giesst das Gemisch gleichfalls zu Stängelchen aus. Dieselben sind unter dem Namen Argentum nitricum cum Kalio nitrico oder Lapis mitigatus officinell.

Nachweis der Silberverbindungen.

Beim Glühen der Silberverbindungen mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme wird ein weisses, glänzendes Silberkorn erhalten.

Aus Silbersalzlösungen fällen

Kalium- oder Natriumhydroxyd dunkelbraunes Silberoxyd,

Salzsäure oder Natriumchlorid weisses, käsiges Silberchlorid, das von Ammoniak leicht gelöst wird,
Kaliumjodid gelbes Silberjodid, das in verdünntem Ammoniak unlöslich ist,
Kaliumchromat rothes Silberchromat (Ag_2CrO_4), welches sowohl von Ammoniak, wie von Salpetersäure leicht gelöst wird.

Zink.

Zincum. $Zn = 65$.

Zweiwerthig.

Obgleich bereits im Alterthum das Zinkmineral Galmei oder Cadmia bekannt war und zur Herstellung von Messing benutzt wurde, findet sich das metallische Zink erst im 15. Jahrhundert als eigenthümliches Metall erwähnt. Mitte des vorigen Jahrhunderts beginnt dann in England die Gewinnung des Zinks aus seinen Erzen.

Vorkommen. Die hauptsächlichsten Zinkerze sind der Galmei oder Zinkspath (Zinkcarbonat) und die Zinkblende (Zinksulfid). Unter gewöhnlichem Galmei oder Kieselzinkerz wird ein Zinksilicat haltendes Zinkcarbonat verstanden.

Gewinnung. Während früher der Galmei fast ausschliesslich zur Zinkgewinnung benutzt wurde, findet jetzt auch die Zinkblende hierzu Verwendung.

Der Galmei wird zuvor gebrannt (calcinirt), wobei Wasser und Kohlendioxyd entweichen und ein unreines Zinkoxyd zurückbleibt. Auch Zinkblende wird zunächst in letzteres übergeführt. Zu dem Zweck zerkleinert man Zinkblende und röstet dieselbe bei allmählich gesteigerter Temperatur in einem Röstofen. Hierbei entweicht Schwefeldioxyd, doch wird ein Theil desselben durch den Luftsauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt, welche mit dem Zinkoxyd Zinksulfat bildet. Die Bildung von Zinksulfat ist ein grosser Uebelstand, da die Abgabe von Schwefelsäure daraus erst bei den höchsten Temperaturen erfolgt.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene unreine Zinkoxyd wird mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Die Destillirgefässe sind mit eisernen Vorlagen verbunden, in welchen sich eine graue, pulverige Masse, der Zinkstaub, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und gegen 10 Proc. Zinkoxyd bestehend, ansetzt. Das überdestillirende Zink ist meist noch mit Cadmium, Arsen, Blei und Eisen verunreinigt. Man befreit es davon, indem man es einer mehrfach wiederholten Destillation unter

wirft, und zwar fängt man den zuerst übergehenden, an Cadmium und Arsen reichen Dampf gesondert auf und verflüchtigt ferner das Zink nicht vollständig, wodurch Blei und Eisen in den Destillirgefässen zurückgehalten werden. Ausser den genannten Verunreinigungen enthält das Zink noch häufig Phosphor.

Um ein chemisch reines Zink, wie ein solches in der Analyse, besonders für den Marsh'schen Apparat zur Prüfung anderer Körper auf Arsen, erforderlich ist, darzustellen, sind mehrere Methoden bekannt:

Man destillirt reines Zinkoxyd mit Kohle, oder erhitzt Zinkchlorid mit Natriumcarbonat und Kohle:

$$\underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{C}_{\text{Kohle}} = \underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd}},$$

oder reducirt ein Gemenge von reinem Zinkchlorid und Natriumchlorid durch metallisches Natrium, oder endlich zerlegt eine reine Zinkverbindung durch den elektrischen Strom.

Eigenschaften. Das reine Zink ist ein bläulichweisses, stark glänzendes Metall von blättrig-krystallinischem Bruche. Es ist etwas härter als Silber, etwas weniger hart als Kupfer und besitzt das spec. Gew. 6,9—7,2. Es schmilzt bei 413°. In der Kälte, sowie beim Erhitzen über 200° wird es so spröde, dass es mit dem Hammer leicht zertrümmert werden kann. Gegen 1000° verdampft das Zink. Wird es bei Luftzutritt stark erhitzt, so verbrennt es mit glänzendem Licht zu Zinkoxyd, welches sich in lockeren, weissen Flocken niederschlägt und den Namen Lana philosophica erhalten hat.

Von reiner, trockener, kohlensäurefreier Luft, auch unter sauerstoff- und luftfreiem Wasser wird das Zink nicht angegriffen. Feuchte und kohlensäurehaltige Luft bewirkt auf der Oberfläche des Zinks die Bildung einer weissgrauen Schicht von Zinkoxyd, bez. von basischem Zinkcarbonat.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure lösen das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu Zinkchlorid, bez. Zinksulfat. Auch Kalium- oder Natriumhydroxydlösungen nehmen in der Hitze das Zink unter Wasserstoffentwicklung auf, indem sich Zinkoxydkalium, bez. Zinkoxydnatrium bilden. Bei Gegenwart von Eisen oder Platin findet diese Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Verschiedene Metalle, wie Blei, Kupfer, Cadmium, Quecksilber werden aus ihren Salzlösungen durch Zink gefällt.

Verbindungen des Zinks mit den Halogenen.

Von diesen findet das **Zinkchlorid**, Chlorzink, Zinkbutter, Zincum chloratum, $ZnCl_2$, arzneiliche Verwendung. Wasserfrei wird es durch Erhitzen von Zink in einem Strome trockenen Chlorgases oder durch Destillation von entwässertem Zinksulfat mit Natriumchlorid erhalten:

$$\underbrace{ZnSO_4}_{\text{Zinksulfat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} = \underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Man stellt das Zinkchlorid aber meist aus metallischem Zink her. Zinkabfälle werden in einem eisernen Kessel zum Schmelzen gebracht, die sich bildende Schlacke, welche der Hauptsache nach aus Zinkoxyd und fremden Metalloxyden besteht, abgeschöpft und das flüssige Zink in bereit stehende Gefässe mit kaltem Wasser eingegossen. Es erstarrt zu kleinen, unregelmässigen Gebilden (Körnern, Zincum granulatum).

Man übergiesst dieses gekörnte Zink mit verdünnter Salzsäure, worauf unter Wasserstoffentwickelung Zinkchlorid in Lösung geht:

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Durch Verwendung eines Ueberschusses von metallischem Zink verhindert man, dass Blei, Kupfer oder Arsen gelöst werden. Die abgegossene Lösung erwärmt man unter Hinzufügung von etwas Chlorwasser, wodurch das mitgelöste Eisen oxydirt, d. h. das Eisenchlorür in Eisenchlorid übergeführt wird. Hierauf versetzt man die Lösung mit etwas frisch gefälltem Zinkhydroxyd, wodurch Eisenhydroxyd niedergeschlagen wird:

$$\underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Eisenchlorid}} + \underbrace{3\,Zn(OH)_2}_{\text{Zinkhydroxyd}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Eisenhydroxyd}} + \underbrace{3\,ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid.}}$$

Die von dem Eisenhydroxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird sodann auf freiem Feuer oder im Sandbade vorsichtig zur Trockene verdunstet. Hierbei entsteht durch theilweise Abspaltung von Salzsäure eine kleine Menge basisches Zinkchlorid (Zinkoxychlorid).

Das Zinkchlorid bildet eine weisse, bröcklige, stark ätzend wirkende, sehr zerfliessliche Masse, welche von Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien leicht gelöst wird. Ein kleiner Gehalt an basischem Zinkchlorid liefert mit Wasser eine trübe Lösung, die aber auf Zusatz von Salzsäure sich wieder klärt. Durch viel Wasser wird Zinkoxychlorid abgeschieden. Letzteres entsteht auch durch Vereinigung von Zinkchlorid mit Zinkoxyd und bildet eine anfangs knetbare, allmählich fest werdende Masse, die als Kitt, besonders in der Zahntechnik, Verwendung findet.

Zinkjodid, Jodzink, Zincum jodatum, ZnJ_2, entsteht beim Erwärmen von Zink mit Jod und Wasser und wird beim Eindampfen wasserfrei in Oktaëdern erhalten. Eine Lösung von Zinkjodid, mit Stärkelösung versetzt, bildet die als Reagenz auf salpetrige Säure und freies Chlor benutzte Jodzinkstärkelösung.

Oxyd und Hydroxyd des Zinks.

Zinkoxyd, Zincum oxydatum, ZnO. Mit den Namen Lana philosophica, Nix alba (daraus Nihilum album), Tutia alexandrina bezeichnet man unreine Zinkoxyde. In den arzneilichen Gebrauch werden zwei verschiedene Zinkoxyde gezogen: Zincum oxydatum venale und Zincum oxydatum purum. Ersteres ist ein durch andere Metalloxyde verunreinigtes Zinkoxyd, welches zur Herstellung von Streupulvern, Zinksalbe, Zinkpasta Verwendung findet und durch Verbrennen des rohen käuflichen Zinks

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{ZnO}_{\text{Zinkoxyd}}$$

dargestellt wird. Es heisst auch Zinkweiss, Zinkblumen, Flores Zinci und dient mit Bleiweiss und Firniss vermischt zur Anstrichfarbe.

Das reine, als innerliches Arzneimittel gebrauchte Zinkoxyd besitzt eine gelblich-weisse Farbe und wird durch Fällen einer reinen Zinksalzlösung mit Natriumcarbonat und Erhitzen des niedergeschlagenen basischen Zinkcarbonats, bis Wasser und Kohlensäure entwichen sind, dargestellt:

$$\underbrace{5ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{5Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} = \underbrace{2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2}_{\text{basisches Zinkcarbonat}} + \underbrace{10NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{3CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}}$$

$$\underbrace{2ZnCO_3 + 3Zn(OH)_2}_{\text{basisches Zinkcarbonat}} = \underbrace{5ZnO}_{\text{Zinkoxyd}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Das Zinkoxyd hat die Eigenschaft, beim Erhitzen eine gelbe Farbe anzunehmen, welche beim Erkalten verschwindet und in eine fast weisse Farbe übergeht.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, $Zn(OH)_2$, entsteht beim Versetzen von Zinksalzlösungen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak:

$$\underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{2NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Zn(OH)_2}_{\text{Zinkhydroxyd}} + \underbrace{2NaC}_{\text{Natriumchlorid}}$$

$$\underbrace{ZnCl_2}_{\text{Zinkchlorid}} + \underbrace{2NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Zn(OH)_2}_{\text{Zinkhydroxyd}} + \underbrace{2NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}},$$

als ein weisser, gallertartiger Niederschlag, welcher von einem Ueberschuss des Fällungsmittels auf das Leichteste zu Zinkoxydkalium, -natrium oder -ammonium gelöst wird:

$$\underbrace{Zn(OH)_2}_{\text{Zinkhydroxyd}} + \underbrace{2KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{Zn(OK)_2}_{\text{Zinkoxydkalium}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}.$$

Sauerstoffsalze des Zinks.

Zinksulfat, schwefelsaures Zink, Zinkvitriol, Zincum sulfuricum, Vitriolum Zinci, $ZnSO_4$. Ein unreines Zinksulfat (Zincum sulfuricum crudum) erhält man durch Auslaugen gerösteter Zinkblende mit schwefelsäurehaltigem Wasser und Abdampfen zur Krystallisation.

Das reine Zinksulfat wird durch Behandeln von Zink mit verdünnter Schwefelsäure:

$$\underbrace{Zn}_{\text{Zink}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{ZnSO_4}_{\text{Zinksulfat}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff}}$$

dargestellt, wobei man die bei der Gewinnung von Zinkchlorid aus rohem Zink besprochenen Reinigungsmethoden berücksichtigt.

Das Zinksulfat krystallisirt mit 7 Mol. Wasser ($ZnSO_4 + 7H_2O$) und bildet farblose, an trockener Luft langsam verwitternde, in 0,6 Th. Wasser lösliche, in Weingeist aber unlösliche Krystalle, deren wässerige Lösung einen scharfen Geschmack besitzt und saure Reaktion zeigt.

Nachweis der Zinkverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Zinkverbindungen in der Löthrohrflamme einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten nahezu weissen Beschlag von Zinkoxyd.

Aus Zinksalzlösungen fällen

Kalium- oder Natriumhydroxyd oder Ammoniak weisses, gallertartiges Zinkhydroxyd, das im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht löslich ist.

Natriumcarbonat weisses, basisches Zinkcarbonat,

Schwefelammonium weisses Schwefelzink (Zinksulfid, ZnS), das in Essigsäure unlöslich ist, von Salz- oder Schwefel- oder Salpetersäure aber leicht gelöst wird.

Cadmium.

Cadmium. $Cd = 112$.

Zweiwerthig.

Das Cadmium wurde im Jahre 1818 fast gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyd entdeckt.

Vorkommen und Gewinnung. Das Cadmium kommt als steter Begleiter des Zinks in der Zinkblende und dem Galmei vor und findet sich bei der Zinkdestillation in den zuerst übergehenden Antheilen des Zinks. Das cadmiumhaltige Zink wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt (Zink bleibt in Lösung), das gelbe Schwefelcadmium nach dem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser von neuem in verdünnter Säure gelöst, mit Natriumcarbonat gefällt und nach dem Trocknen, mit Kohle gemengt, durch Glühen reducirt.

Aus Schwefelcadmium, CdS, besteht das seltene Mineral Greenockit.

Eigenschaften. Das Cadmium bildet ein zinnweisses, glänzendes Metall vom spec. Gew. 8,6 bis 8,7. Es schmilzt bei 315° und siedet bei 860°. An der Luft wird Cadmium nur wenig verändert. Erhitzt, verbrennt es mit braunem Rauch zu Cadmiumoxyd. Gegenüber Lösungsmitteln verhält es sich ähnlich wie Zink. Aus seinen Lösungen wird es durch Zink gefällt. Die in Cadmiumsalzlösungen mit Hilfe von Kalium- oder Natriumhydroxyd bewirkten weissen Niederschläge von Cadmiumhydroxyd werden — im Gegensatz zu Zink — von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst.

Von den Salzen des Cadmiums wird

Cadmiumsulfat, schwefelsaures Cadmium, Cadmium sulfuricum, $CdSO_4$, ähnlich dem Zinksulfat, in der Augenheilkunde benutzt. Man stellt das Salz dar durch Auflösen von Cadmiummetall in verdünnter Schwefelsäure (welcher zweckmässig eine kleine Menge Salpetersäure beigemischt ist).

Das Salz wird in grossen, farblosen, wasserhaltigen Krystallen erhalten, welche von Wasser mit saurer Reaktion gelöst werden.

Nachweis der Cadmiumverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Cadmiumverbindungen in der Löthrohrflamme einen braungelben Beschlag von Cadmiumoxyd.

Aus Cadmiumsalzlösungen fällen

Kalium- oder Natriumhydroxyd weisses Cadmiumhydroxyd das im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht löslich ist,

Schwefelwasserstoff gelbes Cadmiumsulfid, das von kalten verdünnten Säuren nicht aufgenommen wird.

Blei.

Plumbum. $Pb = 206{,}5$.

Zweiwerthig.

Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Blei kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, sehr selten aber in gediegenem Zustande, meist als Schwefelverbindung, Bleiglanz. Seltenere natürlich sich findende Bleiverbindungen sind das Vitriolbleierz, $PbSO_4$, das Weissbleierz, $PbCO_3$, Rothbleierz, $PbCrO_4$, Gelbbleierz ($PbMoO_4$) u. a.

Gewinnung. Zur Gewinnung des Bleis dient fast ausschliesslich der Bleiglanz, welcher in Flammöfen unter Luftzutritt erhitzt wird. Hierbei entsteht ein Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unverändertem Bleisulfid:

$$\underbrace{PbS}_{\text{Bleisulfid}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}}$$

$$\underbrace{PbS}_{\text{Bleisulfid}} + \underbrace{4\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{PbSO_4}_{\text{Bleisulfat.}}$$

Man erhitzt unter Luftabschluss stärker oder schmilzt unter Zugabe von Kohle in Schachtöfen nieder. Hierbei wirken Bleioxyd, Bleisulfat und Bleisulfid derartig auf einander, dass unter Entweichen von Schwefeldioxyd metallisches Blei erhalten wird:

$$\underbrace{2\,PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{PbS}_{\text{Bleisulfid}} = \underbrace{3\,Pb}_{\text{Blei}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}}$$

$$\underbrace{PbSO_4}_{\text{Bleisulfat}} + \underbrace{PbS}_{\text{Bleisulfid}} = \underbrace{2\,Pb}_{\text{Blei}} + \underbrace{2\,SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

Man nennt diese Art der Gewinnung Röstarbeit, während unter Niederschlagarbeit folgendes Verfahren gebräuchlich war: Zerkleinerter Bleiglanz wird mit gekörntem Roheisen in Schachtöfen niedergeschmolzen, wobei Schwefeleisen neben metallischem Blei gebildet wird:

$$\underbrace{PbS}_{\text{Bleisulfid}} + \underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} = \underbrace{FeS}_{\text{Schwefeleisen}} + \underbrace{Pb}_{\text{Blei.}}$$

Das metallische Blei sammelt sich, auf die eine oder andere Art gewonnen, am Boden des Ofens an und wird durch einen Kanal („Stich“) abgelassen. Da es meist kleine Mengen Silber enthält, wird es häufig auf dieses Edelmetall verarbeitet (s. Silbergewinnung, S. 176).

Chemisch rein gewinnt man das Blei durch Erhitzen von reinem Bleioxyd oder Bleicarbonat mit Kohle:

$$\underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{Pb}_{\text{Blei}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Eigenschaften. Das Blei bildet ein bläulich graues, auf frischer Schnittfläche stark glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall vom spec. Gew. 11,37. Es schmilzt bei 334—335° und erstarrt beim langsamen Erkalten in regelmässigen Oktaëdern. An trockener reiner Luft wird das Blei nicht verändert, an feuchter oder kohlensäurehaltiger Luft überzieht es sich mit einer grauen Schicht von Bleioxydul (Pb_2O), bez. mit einer grauweissen Schicht von basischem Bleicarbonat. Wird es bei Luftzutritt erhitzt, so entsteht zunächst ein Gemenge von Bleioxydul und Bleioxyd (Bleiasche), das bei längerem Erhitzen in Bleioxyd (Bleiglätte) übergeht.

Wirkt lufthaltiges Wasser auf Blei ein, so bildet sich Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$, welches vom Wasser theilweise gelöst wird. Bei Gegenwart freier Kohlensäure oder von Salzen im Wasser überzieht sich das Blei mit einer Schicht von basischem Bleicarbonat oder auch Bleisulfat, welcher Ueberzug dann das Blei vor weiterer Einwirkung des Wassers schützt. Es können daher Bleiröhren als Leitungsröhren für Trinkwasser, in welchem sich Kohlensäure und Sulfate gelöst befinden, sehr wohl verwendet werden.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Metall nur wenig an, verdünnte Salpetersäure löst es leicht zu Bleinitrat.

Das Blei findet eine vielseitige Anwendung zur Herstellung von Siedepfannen für chemische Zwecke, zu Röhrenleitungen, zum Verpacken von Waaren (Bleifolie), Vergiessen von Klammern in Stein, zur Herstellung von Schrot, sowie auch besonders zur Darstellung technisch und medicinisch wichtiger Bleiverbindungen.

Zur Bereitung von Schrot setzt man dem Blei in geringer Menge Arsen zu, welches dem Blei Härte und die Fähigkeit ertheilt, runde Tropfen zu bilden. — Eine aus 4 Th. Blei und 1 Th. Antimon bestehende Legirung wird wegen ihrer Härte zum Guss von Buchdrucklettern (Lettern- oder Schriftmetall) benutzt. Eine Legirung aus gleichen Theilen Blei und Zinn schmilzt schon bei 186°

und wird daher unter der Bezeichnung Schnellloth zum Löthen angewendet.

Verbindungen des Bleis mit den Halogenen.

Bleichlorid. Bleijodid.

Bleichlorid, Chlorblei, $PbCl_2$, findet sich in der Natur als Cotunnit und wird künstlich durch Fällen concentrirter Bleisalzlösungen mit Salzsäure oder Natriumchlorid als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten:

$$\underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} = \underbrace{PbCl_2}_{\text{Bleichlorid}} + \underbrace{2\,NaNO_3}_{\text{Natriumnitrat.}}$$

Das Bleichlorid ist in 30 Th. kochenden Wassers löslich und krystallisirt beim Erkalten in glänzenden Blättchen oder Nadeln aus.

Bleijodid, Jodblei, Plumbum jodatum, PbJ_2, wird durch Fällen einer Lösung von 1 Th. Bleinitrat in 20 Th. Wasser mit einer solchen von 1 Th. Kaliumjodid in 10 Th. Wasser:

$$\underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{2\,KJ}_{\text{Kaliumjodid}} = \underbrace{PbJ_2}_{\text{Bleijodid}} + \underbrace{2\,KNO_3}_{\text{Kaliumnitrat}}$$

als ein citronengelber Niederschlag erhalten.

Oxyde des Bleis.

Das Blei verbindet sich mit Sauerstoff zu

Pb_2O Bleioxydul (Bleisuboxyd),
PbO Bleioxyd,
Pb_2O_3 Bleisesquioxyd,
Pb_3O_4 Mennige,
PbO_2 Bleisuperoxyd.

Von diesen Verbindungen sind das Bleioxyd und die Mennige pharmaceutisch wichtig.

Bleioxyd, Bleiglätte, Silberglätte, Plumbum oxydatum, Lithargyrum, PbO, wird hüttenmännisch beim Abtreiben des silberhaltigen Bleis gewonnen (s. Silbergewinnung S. 176). Die abfliessenden Massen werden nach dem Erkalten gepulvert und geschlämmt. Das früher unter dem Namen Massicot als gelbe Malerfarbe geschätzte Bleioxyd kann durch vorsichtiges Erhitzen von Bleicarbonat dargestellt werden.

Das Bleioxyd ist ein gelbes bis gelbrothes Pulver, welches beim Erwärmen sich braunroth färbt. Es schmilzt bei stärkerem Erhitzen und erstarrt beim Erkalten blätterig-krystallinisch. Das spec. Gew. beträgt gegen 9,3. Das Bleioxyd wird zur Darstellung

verschiedener Bleisalze, von Bleipflaster, zur Bereitung von Krystallglas, zur Glasur von Thonwaaren u. s. w. benutzt.

Mennige, Minium, $Pb_3O_4 = 2\,PbO + PbO_2$, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem Bleioxyd in Flammöfen bei Luftzutritt bis zur schwachen Rothgluth (auf ca. 300°). Die Mennige bildet ein schön rothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Mit Salzsäure übergossen, bildet Mennige unter Entwicklung von Chlor weisses, krystallinisches Bleichlorid:

$$\underbrace{Pb_3O_4}_{\text{Mennige}} + \underbrace{8\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{3\,PbCl_2}_{\text{Bleichlorid}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Von Salpetersäure wird Mennige theilweise gelöst, indem Bleinitrat entsteht und braunes Bleisuperoxyd zurückbleibt:

$$\underbrace{Pb_3O_4}_{\text{Mennige}} + \underbrace{4\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{2\,Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{PbO_2}_{\text{Bleisuperoxyd}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Mennige wird als Malerfarbe (Pariser Roth), zur Herstellung von Glasflüssen, Kitten (Mennigekitt, aus Firniss und Mennige bestehend), zur Bereitung von Pflastern u. s. w. benutzt.

Sauerstoffsalze des Bleis.

Bleisulfat. Bleinitrat. Bleicarbonat und bas. Bleicarbonat.

Bleisulfat, schwefelsaures Blei, Plumbum sulfuricum, $PbSO_4$, kommt natürlich vor als Vitriolbleierz und wird künstlich erhalten durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure:

$$\underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{PbSO_4}_{\text{Bleisulfat}} + \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure.}}$$

Das Bleisulfat wird von Natronlauge und von einer ammoniakhaltigen Lösung von weinsaurem Ammonium leicht gelöst. Es findet als weisse Deckfarbe Verwendung.

Bleinitrat, salpetersaures Blei, Plumbum nitricum, $Pb(NO_3)_2$, wird durch Lösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten:

1. $$\underbrace{3\,Pb}_{\text{Blei}} + \underbrace{8\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3\,Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}}$$

2. $$\underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

und bildet farblose, wasserlösliche Krystalle.

Bleicarbonat, kohlensaures Blei, Plumbum carbonicum, $PbCO_3$, findet sich in der Natur als Weissbleierz und wird künstlich durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Ammoniumcarbonat dargestellt. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

Basisches Bleicarbonat, basisch kohlensaures Blei, Bleiweiss, Cerussa, Plumbum hydrico-carbonicum. Das zur Herstellung von Bleiweisssalbe und -pflaster benutzte, besonders aber für die Bereitung von weisser Oelfarbe (Bleiweiss mit Firniss verrieben) wichtige basische Bleicarbonat besitzt keine gleichmässige Zusammensetzung. Annähernd entspricht es dem Formelausdruck $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$. Es wird nach verschiedenen Verfahren dargestellt, von welchen

1. das holländische das älteste ist.

Spiralförmig zusammengerollte Bleibleche werden in mit Essig theilweise gefüllte Thontöpfe gebracht, letztere mit einer Bleiplatte verschlossen und einige Wochen in besonderen hölzernen Kammern (Loogen) mit Pferdemist und Gerberlohe oder Lohe allein umgeben. Nur solcher Mist und solche Lohe können verwendet werden, die noch in lebhafter Zersetzung (Gährung) begriffen sind, wobei unter Erwärmung Kohlensäure entwickelt wird. Das Blei wird hierdurch zunächst in basisch-essigsaures Blei umgewandelt, das durch die Einwirkung der Kohlensäure in basisch-kohlensaures Blei übergeht. Dieses überzieht die Bleirollen mit einer dicken weissen Kruste, welche sich abklopfen lässt.

2. Das englische oder französische Verfahren besteht in Folgendem:

Eine durch Behandeln von essigsaurem Blei (Bleiacetat) mit Bleioxyd hergestellte Lösung von basisch-essigsaurem Blei wird mit Kohlensäure gesättigt, worauf sich Bleiweiss abscheidet.

3. Das deutsche und österreichische Verfahren:

Man lässt in Kammern, in welchen umgebogene Bleiplatten aufgehängt sind, gleichzeitig Kohlensäure und Essigdämpfe eintreten.

Das nach der holländischen Methode dargestellte Bleiweiss besitzt die beste Deckkraft.

Bleiweiss bildet ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches, stark abfärbendes Pulver oder leicht zerreibliche Stücke. Es wird von verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure unter Aufbrausen gelöst. 100 Th. Bleiweiss hinterlassen beim Glühen gegen 85 Th. Bleioxyd.

Mit dem Namen Kremser oder Kremnitzer Weiss wird ein Bleiweiss bezeichnet, welches mit Gummiwasser angerührt und in tafelförmige Stücke gepresst ist. Perlweiss ist durch Indigo bläulich gefärbt.

Nachweis der Bleiverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Bleiverbindungen in der Löthrohrflamme ein weiches Bleikorn und einen hellgelben Beschlag von Bleioxyd.

Aus Bleisalzlösungen fällen:

Schwefelsäure sehr schwer lösliches Bleisulfat, welches von Kalilauge gelöst wird;

Kaliumjodid citronengelbes Bleijodid,

Schwefelwasserstoff braunschwarzes Bleisulfid.

Zink, Eisen und Zinn scheiden aus Bleisalzlösungen metallisches Blei ab (Herstellung des Bleibaums).

Kupfer.

Cuprum. Cu = 63,2.

Zweiwerthig.

Das Kupfer ist seit den frühesten Zeiten im gediegenen Zustande bekannt.

Vorkommen. Das Kupfer kommt gediegen an verschiedenen Orten der Erde vor, häufiger in Verbindung mit anderen Elementen. Rothkupfererz ist ein Kupferoxydul (Cu_2O), Schwarzkupfererz ein Kupferoxyd (CuO), Kupferglanz ein Kupfersulfür (Cu_2S), Kupferindig ein Kupfersulfid (CuS). Zu den gemischten Kupfersulfiden gehören die Mineralien Kupferkies, $Cu_2S + Fe_2S_3$ und Buntkupfererz, $3\,Cu_2S + Fe_2S_3$.

Basische Carbonate sind die geschätzten Mineralien Kupferlasur, $2\,CuCO_3 + Cu(OH)_2$ und Malachit, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$.

Gewinnung. Die Gewinnung des Kupfers aus seinen Oxyden oder Carbonaten geschieht durch Zusammenschmelzen derselben mit Kohle:

$$\underbrace{Cu_2O}_{\text{Kupferoxydul}} + \underbrace{C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{2\,Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd.}}$$

Die schwefelhaltigen Verbindungen des Kupfers machen zur Abscheidung desselben ein umständlicheres Verfahren nothwendig.

Die klein gepochten Erze (Kupferkies, Buntkupfererz) werden zunächst geröstet, wodurch sich das in denselben enthaltene Schwefeleisen zum grössten Theil in Eisenoxyd verwandelt. Das Schwefelkupfer wird hierbei nur wenig verändert. Man schmilzt hierauf das Röstgut mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen, welche das Eisenoxyd aufnehmen, während unter der Schlacke sich eine schwarze geschmolzene Masse, der Kupferstein, ansammelt. Letztere enthält neben Schwefelkupfer Kupferoxyd und nur noch geringe Mengen Schwefeleisen. Durch nochmaliges Glühen unter Zusatz von Rohschlacke wirken Schwefelkupfer und

Kupferoxyd unter Entbindung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Kupfer auf einander ein:

$$\underbrace{CuS}_{\text{Schwefelkupfer}} + \underbrace{2\,CuO}_{\text{Kupferoxyd}} = \underbrace{3\,Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

In dem auf diese Weise gewonnenen Rohkupfer sind gegen 90 Proc. Kupfer enthalten. Um kleine Beimengungen von Schwefelkupfer, Blei, Eisen Zink u. s. w. aus dem Rohkupfer abzuscheiden, wird dasselbe einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse in Flammöfen ausgesetzt. Der Schwefel entweicht als Schwefeldioxyd, während begleitende Metalle oxydirt und von der Kieselsäure der Heerdmasse aufgenommen werden. Man nennt dieses Reinigungsverfahren des Kupfers das Garmachen desselben. Das hierbei in kleiner Menge gebildete Kupferoxydul wird durch Hinzufügen von etwas Holzkohlenpulver zum geschmolzenen Metall reducirt.

Chemisch reines Kupfer gewinnt man durch Reduktion von reinem Kupferoxyd in der Hitze mit Wasserstoff oder Kohlenoxydgas.

Eigenschaften. Das Kupfer ist ein hartes, rothes, stark glänzendes, sehr dehnbares Metall, dessen specifisches Gewicht 8,94 beträgt, und welches gegen 1300° schmilzt. Es nimmt beim Schmelzen Gase auf, die beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder entweichen (Spratzen des Kupfers). An trockener Luft hält sich Kupfer unverändert; an feuchter kohlensäurehaltiger Luft überzieht es sich mit einer grünen Schicht von basisch-kohlensaurem Kupfer (Patina oder Kupferrost, fälschlich Grünspan genannt). (Wirklicher Grünspan besteht aus basisch-essigsaurem Kupfer.)

Beim Erhitzen von Kupfer an der Luft oder in Sauerstoffgas bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, die sich beim Hämmern in Blättern löst (Kupferhammerschlag).

Bei Luftabschluss wird Kupfer von verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure nicht gelöst; dasselbe ist auch bei der Essigsäure und anderen organischen Säuren der Fall. Man kann daher essigsäurehaltende Speisen, saure Pflanzensäfte oder dergleichen in kupfernen Gefässen kochen, wobei Kupfer nicht aufgenommen wird. Lässt man aber die sauren Stoffe in den kupfernen Gefässen erkalten, so wird, indem die Luft wieder ungehindert hinzutreten kann, Kupfer selbst von schwachen Säuren gelöst.

Concentrirte Schwefelsäure löst Kupfer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:

$$\underbrace{Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{2\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{CuSO_4}_{\text{Cuprisulfat}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Von Salpetersäure wird Kupfer unter Entbindung von Stickstoffoxyd aufgenommen:

$$\underbrace{3\,Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{8\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3\,Cu(NO_3)_2}_{\text{Cuprinitrat}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxyd- oder Cupriverbindungen und Oxydul- oder Cuproverbindungen. Erstere enthalten im Molekül die zwei Werthigkeitseinheiten des Kupfers an andere Elemente gebunden; in den Cuproverbindungen sind Kupferatome auch unter sich verbunden:

Cupriverbindungen:	Cuproverbindungen:
$\underbrace{Cu=O}_{\text{Kupferoxyd (Cuprioxyd)}}$	$\underbrace{\begin{array}{l}Cu\\ \vert\ >O\\ Cu\end{array}}_{\text{Kupferoxydul (Cuprooxyd)}}$
$\underbrace{Cu<^{Cl}_{Cl}}_{\text{Cuprichlorid}}$	$\underbrace{\begin{array}{l}Cu-Cl\\ \vert\\ Cu-Cl\end{array}}_{\text{Cuprochlorid.}}$

Das Kupfer findet eine weitgehende Anwendung zur Herstellung von Draht, Blech, von Kesseln, Maschinentheilen, Röhren, Destillirblasen, Münzen u. s. w. Es wird benutzt als Zusatz zu weicheren Metallen, um denselben eine grössere Härte zu verleihen, so dem Silber. Andere wichtige Kupferlegirungen sind das gelbe Messing (70 Th. Kupfer, 30 Th. Zink), das rothe Messing oder Tomback (85 Th. Kupfer, 15 Th. Zink), die Bronze (aus wechselnden Mengen Kupfer und Zinn, zuweilen unter Zusatz von Zink und Blei bestehend). Zu den Bronzearten gehören das Glockenmetall (78 Th. Kupfer, 22 Th. Zinn), Kanonenmetall (90 Th. Kupfer, 10 Th. Zinn), Kunstbronze (86,6 Th. Kupfer, 6,6 Th. Zinn, 3,3 Th. Zink, 3,3 Th. Blei). Phosphorbronze besteht aus 90 Th. Kupfer, 9 Th. Zinn und 0,5 bis 0,75 Th. Phosphor und bildet eine sehr harte Legirung. Bekannt ist auch die Verwendung des Kupfers zu galvanoplastischen Abdrücken (Kupfer wird auf galvanischem Wege auf plastischen Bildwerken niedergeschlagen).

Verbindungen des Kupfers mit den Halogenen.

Cuprochlorid, Kupferchlorür, Cu_2Cl_2, entsteht beim Lösen von Cuprooxyd in Salzsäure unter Abschluss der Luft:

$$\underbrace{Cu_2O}_{\text{Cuprooxyd}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Cu_2Cl_2}_{\text{Cuprochlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

und bildet ein weisses, an der Luft sich grün färbendes Krystallpulver.

Zur Absorption d. Kohlenoxyds

Cuprichlorid, Kupferchlorid, Cuprum chloratum s. bichloratum, $Cu\,Cl_2$, wird durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten:

$$\underbrace{Cu\,O}_{\text{Cuprioxyd}} + \underbrace{2\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Cu\,Cl_2}_{\text{Cuprichlorid}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser und bildet an feuchter Luft zerfliessliche, grüne Prismen, die von Wasser und Alkohol leicht gelöst werden.

Die Bromverbindungen des Kupfers entsprechen den Chlorverbindungen desselben, hingegen ist von den Jodverbindungen nur das

Cuprojodid, Kupferjodür, $Cu_2\,J_2$, als ein weisses, luftbeständiges Pulver bekannt. Versetzt man eine Cuprisalzlösung mit Kaliumjodid, so scheidet sich nicht das zu erwartende Cuprijodid ab, sondern es entsteht Cuprojodid unter Abspaltung von Jod:

$$\underbrace{2\,Cu\,S\,O_4}_{\text{Cuprisulfat}} + \underbrace{4\,K\,J}_{\text{Kaliumjodid}} = \underbrace{Cu_2\,J_2}_{\text{Cuprojodid}} + \underbrace{2\,K_2\,S\,O_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod.}}$$

Oxyde des Kupfers.

Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O, scheidet sich als rothes Pulver ab beim Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Alkalilauge versetzten Lösung von Cuprisulfat. Diese Reaktion ist in der Weise zu erklären, dass das mit Alkalilauge aus Cuprisulfat abgeschiedene Cuprihydroxyd reducirt wird, d. h. Sauerstoff abgiebt, welcher zur Oxydation des Traubenzuckers dient:

1. $$\underbrace{Cu\,S\,O_4}_{\text{Cuprisulfat}} + \underbrace{2\,Na\,O\,H}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Cu\,(O\,H)_2}_{\text{Cuprihydroxyd}} + \underbrace{Na_2\,S\,O_4}_{\text{Natriumsulfat}}$$

2. $$\underbrace{2\,Cu\,(O\,H)_2}_{\text{Cuprihydroxyd}} = \underbrace{Cu_2\,O}_{\text{Cuprooxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das aus einer Cuprisalzlösung durch Alkalihydroxyd sich abscheidende Cuprihydroxyd ist in weinsauren Salzen, Glycerin oder anderen organischen Körpern löslich. Eine mit Hilfe von weinsaurem Salz hergestellte alkalische Lösung des Cuprihydroxyds ist als Fehling'sche Lösung bekannt. Dieselbe bleibt beim Kochen für sich unverändert, scheidet aber, mit Traubenzucker erhitzt, Cuprooxyd ab und dient daher auch zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Zucker in Flüssigkeiten (im Harn u. s. w.).

Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO, entsteht beim Erhitzen von Cuprinitrat bis zur schwachen Rothgluth:

$$\underbrace{Cu(NO_3)_2}_{\text{Cuprinitrat}} = \underbrace{CuO}_{\text{Cuprioxyd}} + \underbrace{N_2O_4}_{\text{Stickstofftetroxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}}$$

oder beim Glühen von basischem Cupricarbonat:

$$\underbrace{CuCO_3 + Cu(OH)_2}_{\text{Basisches Cupricarbonat}} = \underbrace{2\,CuO}_{\text{Cuprioxyd}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Cuprioxyd bildet ein braunschwarzes Pulver, welches bei der Analyse organischer Körper (s. Elementaranalyse) Verwendung findet.

Sauerstoffsalze des Kupfers.

Cuprisulfat. Cuprinitrat. Basisches Cupricarbonat.

Cuprisulfat, schwefelsaures Kupfer, Kupfervitriol, Cuprum sulfuricum, $CuSO_4$, kommt in Folge Zersetzung schwefelhaltiger Kupfererze in Grubenwässern (Cementwässern) gelöst vor, woraus es durch Abdampfen krystallisirt erhalten werden kann. Man kann das Sulfat auch aus den schwefelhaltigen Kupfererzen gewinnen, indem man dieselben vorsichtig röstet und mit Wasser auszieht. Beim Eindampfen krystallisirt zunächst Kupfervitriol mit nur Spuren Eisenvitriol aus, während die Hauptmenge des letzteren in den Mutterlaugen bleibt. Zur Ueberführung eines unreinen metallischen Kupfers in das Sulfat erhitzt man jenes mit Schwefel, röstet das gebildete Schwefelkupfer und behandelt es mit verdünnter Schwefelsäure.

Um aus rohem Kupfervitriol das reine Salz darzustellen, befeuchtet man das an einem warmen Orte zu Pulver zerfallene schwefelsaure Kupfer mit Salpetersäure und erwärmt in einer Porcellanschale, bis der Geruch nach Salpetersäure verschwunden ist. Das Eisen ist auf diese Weise oxydirt worden. Löst man nun in Wasser und fügt zu der Lösung eine kleine Menge frisch gefällten Cuprihydroxyds, so wird das Eisen niedergeschlagen:

$$\underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{\substack{\text{Schwefelsaures Eisenoxyd}\\\text{(Ferrisulfat)}}} + \underbrace{3\,Cu(OH)_2}_{\text{Cuprihydroxyd}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\substack{\text{Eisenoxydhydrat}\\\text{(Ferrihydroxyd)}}} + \underbrace{3\,CuSO_4}_{\text{Cuprisulfat.}}$$

Das Filtrat liefert, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und zur Krystallisation eingedampft, reinen Kupfervitriol.

Das Cuprisulfat krystallisirt mit 5 Mol. Wasser in durchsichtigen, blauen Krystallen, welche an trockener Luft nur wenig verwittern,

von 3,5 Th. kalten und 1 Th. siedenden Wassers gelöst werden und in Weingeist nicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit überschüssigem Ammoniak eine tief dunkelblaue Färbung, welche von der Bildung eines Cuprisulfat-Ammoniaks herrührt. Versetzt man die Lösung desselben mit starkem Weingeist, so scheiden sich durchsichtige, lasurblaue Krystalle von der Zusammensetzung ($CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$) ab, welche Verbindung unter der Bezeichnung Cuprum sulfuricum ammoniatum ehemals officinell war.

Ein anderes, Cuprisulfat enthaltendes, zu Augenwässern benutztes Präparat ist der Kupferalaun, Cuprum aluminatum (auch Lapis divinus, Heiligenstein genannt).

Zur Bereitung desselben werden 16 Th. Kalialaun, 16 Th. Cuprisulfat und 16 Th. Kaliumnitrat in fein gepulvertem Zustande gemischt und durch mässiges Erhitzen in einer Porcellanschale geschmolzen, worauf man diese vom Feuer entfernt, eine vorher bereitete Mischung von 1 Th. gepulverten Kamphers mit 1 Th. fein gepulverten Kalialauns durch Rühren beimengt, das Ganze zu Stäbchen oder auf eine kalte Platte ausgiesst und in letzterem Falle die erkaltete Masse in Stücke zerbricht. Diese sind grünlich blau gefärbt und in 16 Th. Wasser bis auf einen kleinen Rückstand löslich.

Cuprinitrat, salpetersaures Kupfer, Cuprum nitricum, $Cu(NO_3)_2$, wird dargestellt durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure:

1. $$\underbrace{3Cu}_{\text{Kupfer}} + \underbrace{8HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3Cu(NO_3)_2}_{\text{Cuprinitrat}} + \underbrace{2NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4H_2O}_{\text{Wasser}}$$

2. $$\underbrace{CuO}_{\text{Kupferoxyd}} + \underbrace{2HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{Cu(NO_3)_2}_{\text{Cuprinitrat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

und Eindampfen der mit Wasser verdünnten und filtrirten Lösung zur Krystallisation.

Das Cuprinitrat krystallisirt mit 3 Mol. Wasser und bildet blaugrüne, zerfliessliche Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Basisches Cupricarbonat, basisch-kohlensaures Kupfer, Cuprum subcarbonicum, $CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Das besonders im Ural und in Sibirien vorkommende schön grüne Kupfermineral, welches der vorstehenden Zusammensetzung entspricht, heisst Malachit. Auch der auf metallischem Kupfer bei feuchter, kohlensäurereicher Luft sich bildende grüne Ueberzug besitzt die gleiche Zusammensetzung, sowie der durch Versetzen einer warmen Kupfersalzlösung mit Natriumcarbonat entstehende Niederschlag:

$$\underbrace{2CuSO_4}_{\text{Cuprisulfat}} + \underbrace{2Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{CuCO_3 + Cu(OH)_2}_{\text{Basisches Cupricarbonat}} + \underbrace{2Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Der Niederschlag bildet getrocknet ein blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches von verdünnten Säuren und von Ammoniak leicht gelöst wird.

Nachweis der Kupferverbindungen.

Beim Erhitzen mit Soda auf Kohle geben alle Kupferverbindungen in der Löthrohrflamme rothes metallisches Kupfer. In der Oxydationsflamme wird die Phosphorsalzperle (vergl. Ammoniumphosphate S. 148) heiss grün, nach dem Erkalten hellblau gefärbt. Durch die flüchtigen Kupferverbindungen wird die nicht leuchtende Flamme grün oder blau gefärbt.

In Kupfersalzlösungen getaucht, überzieht sich ein blanker Eisenstab mit rothem, metallischem Kupfer.

Kupfersalzlösungen werden durch überschüssiges Ammoniak tief dunkelblau gefärbt, durch Schwefelwasserstoff braunschwarz gefällt. Der Niederschlag (Kupfersulfid, CuS) wird von Salpetersäure und von Kaliumcyanid gelöst.

Quecksilber*).

Hydrargyrum*). $Hg = 200$.

Zweiwerthig.

Das Quecksilber war schon im Alterthum, doch später als Gold und Silber bekannt.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt nur selten gediegen in der Natur vor: als Jungfern-Quecksilber in Form kleiner Tröpfchen in das Gestein eingesprengt, meist in Verbindung mit anderen Elementen, besonders mit Schwefel als Zinnober. Quecksilberhornerz ist eine Chlorverbindung, Hg_2Cl_2, Coccinit eine Jodverbindung.

Die Hauptfundorte des Zinnobers sind Almadén in Spanien,

*) Aus dem deutschen Wort „queck“ oder „quick“ (lebhaft, regsam) und „Silber“ abgeleitet, bedeutet es somit dasselbe, was der frühere lateinische Name Argentum vivum besagt. Dem Griechischen entlehnt ist die Bezeichnung Hydrargyrum (ὕδωρ (hydor) Wasser und ἄργυρος (argyros) Silber).

Idria in Krain, einige Gegenden Steiermarks, Kärntens, Ungarns, sowie verschiedene Orte in Peru, Californien und Mexiko.

Gewinnung. Aus dem Zinnober wird das Metall auf verschiedene Weise abgeschieden:

1. Das zinnoberhaltige Gestein wird in Oefen geröstet, welche mit Verdichtungskammern für das dampfförmig entweichende Metall in Verbindung stehen. Durch den Sauerstoff der zugeleiteten Luft verbrennt der Schwefel des Zinnobers zu Schwefeldioxyd:

$$\underbrace{HgS}_{\text{Quecksilbersulfid}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

2. Man versetzt den Zinnober mit Eisenhammerschlag (Ferroferrioxyd) und erhitzt ihn in glockenförmigen Oefen. Es entweichen hierbei Quecksilberdämpfe und Schwefeldioxyd, während Schwefeleisen zurückbleibt:

$$\underbrace{5\,HgS}_{\text{Quecksilbersulfid}} + \underbrace{Fe_3O_4}_{\text{Ferroferrioxyd}} = \underbrace{5\,Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{3\,FeS}_{\text{Ferrosulfid}} + \underbrace{2\,SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd.}}$$

3. Das zinnoberhaltige Erz mischt man mit Aetzkalk und destillirt aus eisernen Retorten. In diesen bleiben Calciumsulfid, Calciumsulfit und Calciumsulfat zurück.

Die Versendung des Quecksilbers geschieht zumeist in schmiedeeisernen Flaschen, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr. Das Quecksilber des Handels ist niemals völlig rein und enthält gegen 2 Proc. fremde Metalle, wie Blei, Kupfer, Wismut, Zinn, Silber, auch Staub und andere Unreinigkeiten. Um es von letzteren zu befreien, lässt man es durch ein Filter laufen, in dessen Spitze ein kleines Loch gestochen ist. Enthält das Quecksilber fremde Metalle, so bildet sich auf der Oberfläche ein graues Häutchen, welches aus Amalgamen, Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen, besteht. Zwecks Reinigung giesst man das Quecksilber in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht kalter Salpetersäure, oder schüttelt es mit Chromsäure- oder Ferrichloridlösung oder Schwefelsäure. Man spült das Metall hierauf mit Wasser ab, trocknet mit Fliesspapier und presst durch Leder. Eine nochmalige, vorsichtig geleitete Destillation ist gleichfalls von Vortheil.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist ein flüssiges, stark silberglänzendes Metall vom spec. Gew. 13,5959 bei 0° und 13,573 bei 15°. Bei — 39,4° wird es fest und bildet dann eine schmied- und hämmerbare, aus Oktaëdern bestehende Masse. Bei 360° siedet es und bildet einen farblosen Dampf. Auch schon bei weit niedrigerer, ja

bei mittlerer Lufttemperatur giebt es beträchtliche Mengen Dampf ab. Man muss sich daher hüten, mit Rücksicht auf die Giftigkeit der Quecksilberdämpfe das Metall im Zimmer zu verschütten.

Sauerstoff der Luft verändert reines Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man aber Quecksilber bis nahe der Temperatur seines Siedepunktes, so überzieht es sich mit einer rothen Schicht von Quecksilberoxyd. Schüttelt man Quecksilber anhaltend mit Wasser, Aether, Chloroform, Terpentinöl, so wird es in ein feines, graues Pulver, Aethiops per se, verwandelt. In solchem fein vertheilten Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Anzahl pharmaceutischer Präparate, welche durch Verreiben mit einem Fette, einem Pulver oder einem Schleime bereitet werden. Durch Verreiben des Metalles mit Schweinefett entsteht der Aethiops adiposus oder das Unguentum Hydrargyri cinereum (graue Quecksilbersalbe), durch Verreiben mit Zucker der Aethiops saccharatus oder Mercurius saccharatus, mit Schwefelantimon der Aethiops antimonialis u. s. w. Das in diesen Arzneiformen fein vertheilte Quecksilber nennt man getödtetes oder extingirtes.

Mit Chlor, Brom, Jod verbindet sich das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur; beim Zusammenreiben mit Schwefel bildet sich schwarzes Schwefelquecksilber, das beim Erwärmen mit Schwefelammon oder durch Sublimation in die rothe Modifikation (Zinnober) sich verwandelt.

Von Salzsäure und kalter Schwefelsäure wird Quecksilber nicht angegriffen; heisse concentrirte Schwefelsäure führt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd je nach der dabei waltenden Temperatur in schwefelsaures Quecksilberoxydul oder Quecksilberoxyd über. Salpetersäure löst das Metall unter Stickstoffoxydentwickelung in der Kälte zu Oxydul-, in der Hitze zu Oxydsalz. Mit vielen Metallen vereinigt sich das Quecksilber zu festen Körpern, den Amalgamen. Beim Erhitzen derselben wird das Quecksilber wieder verflüchtigt.

Es bildet zwei Reihen von Verbindungen: Die Quecksilberoxyd- oder Hydrargyri-(Mercuri-)Verbindungen enthalten im Molekül die zwei Werthigkeitseinheiten des Metalls an andere Elemente gebunden; in den Quecksilberoxydul- oder Hydrargyro-(Mercuro-)Verbindungen sind Quecksilberatome auch unter sich verbunden:

Hydrargyriverbindungen:	Hydrargyroverbindungen:
$Hg=O$	$\begin{matrix} Hg \\ \vert \\ Hg \end{matrix} > O$
Quecksilberoxyd (Hydrargyrioxyd)	Quecksilberoxydul (Hydrargyrooxyd)
$Hg<^{Cl}_{Cl}$	$\begin{matrix} Hg - Cl \\ \vert \\ Hg - Cl \end{matrix}$
Hydrargyrichlorid	Hydrargyrochlorid.

Das Quecksilber findet eine weitgehende Anwendung sowohl in medicinischer wie technischer Hinsicht. Der medicinische Gebrauch erstreckt sich besonders auf die Bekämpfung der Syphilis, gegen welche äusserlich die Quecksilbersalbe, innerlich und subcutan viele Quecksilbersalze Verwendung finden. Das Quecksilberchlorür oder Hydrargyrochlorid ist ein wichtiges Heilmittel besonders in der Kinderpraxis.

Die Technik macht in mehrfacher Hinsicht Gebrauch von dem Quecksilber. Es wird zur Füllung von Barometern, Thermometern, beim Ausbringen des Goldes oder Silbers nach der sog. Amalgamirmethode, zur Herstellung verschiedener Amalgame, beim Spiegelbelegen, ferner zur Bereitung von Knallquecksilber und endlich in der Chemie und Physik als wichtiges Hilfsmittel sehr verschiedenartig benutzt.

Verbindungen des Quecksilbers mit den Halogenen.

Hydrargyrochlorid, Mercurochlorid, Quecksilberchlorür, Calomel, Hydrargyrum chloratum, Hg_2Cl_2, kommt in der Natur vor als Quecksilberhornerz. Die künstliche Darstellung dieser für die Medicin wichtigen Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 4 Th. Quecksilberchlorid werden mit Weingeist besprengt, um beim Zerreiben ein Stäuben zu verhindern, und mit 3 Th. metallischen Quecksilbers innig gemischt. Das Gemisch wird hierauf in bedeckter Schale im Sandbade schwach erwärmt, bis der Weingeist verdampft ist und die graue Farbe sich in eine hellgelbe verwandelt hat. Die letzten Antheile freien Quecksilbers, welches nach obiger Vorschrift sich in geringem Ueberschuss befindet, um das Vorhandensein von unzersetztem Quecksilberchlorid ganz sicher auszuschliessen, sind dann entwichen. Man schüttet hierauf die Masse in einen Kolben, eine Kochflasche oder ein Arzneiglas, so dass bis höchstens zu $^1/_4$ oder $^1/_3$ das betreffende Gefäss angefüllt wird, und unterwirft die Masse in einem Sandbad der Sublimation.

Das Gefäss wird anfangs bis an den Hals mit Sand umgeben und dieser nach und nach abgestrichen, je höher die Temperatur steigt, so dass schliesslich die Sandschicht noch gegen 1 cm den Inhalt des Gefässes überragt. Man verschliesst letzteres lose mit einem Kreide- oder Kohlestopfen. Sollte während der Sublimation ein Verstopfen des Halses stattfinden, so bewirkt man mittelst eines Drahtes eine Oeffnung. Ist die Sublimation beendet, so sprengt man den oberen Theil des Gefässes ab und nimmt nach einigen Tagen das daran haftende Quecksilberchlorür ab. Unmittelbar nach der Sublimation kann man die Entfernung

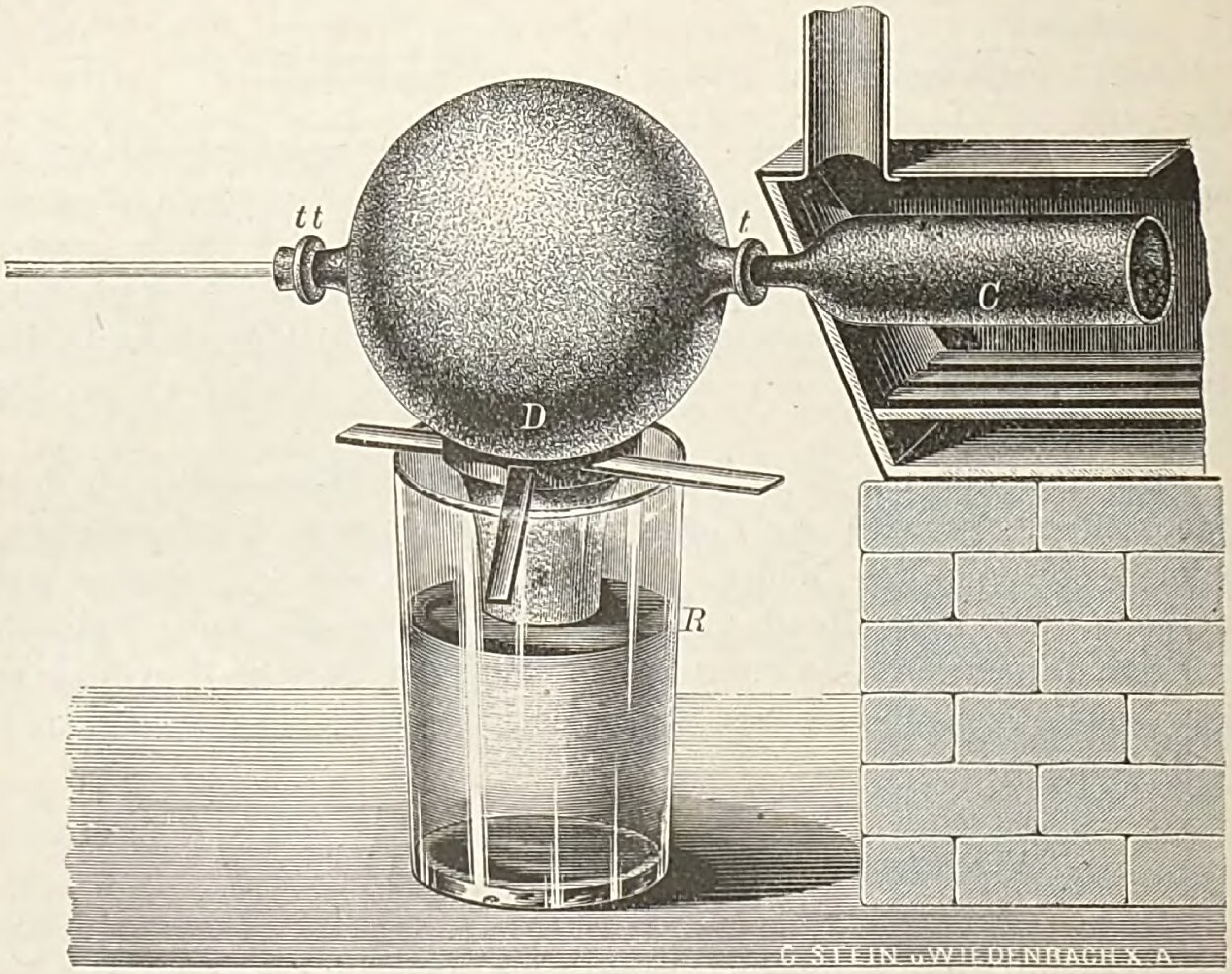


Fig. 54. Apparat zur Darstellung von Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

desselben vom Glase nur schwierig bewirken. Das Quecksilberchlorür wird sodann in einer Reibschale von unglasirtem Porcellan zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Wasser ausgewaschen, um etwa noch beigemengtes Quecksilberchlorid zu entfernen, und nach dem Auspressen bei gelinder Temperatur und unter Abschluss des Lichtes getrocknet.

Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber wirken im Sinne folgender Gleichung aufeinander:

$$\underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} = \underbrace{Hg_2Cl_2}_{\text{Hydrargyrochlorid.}}$$

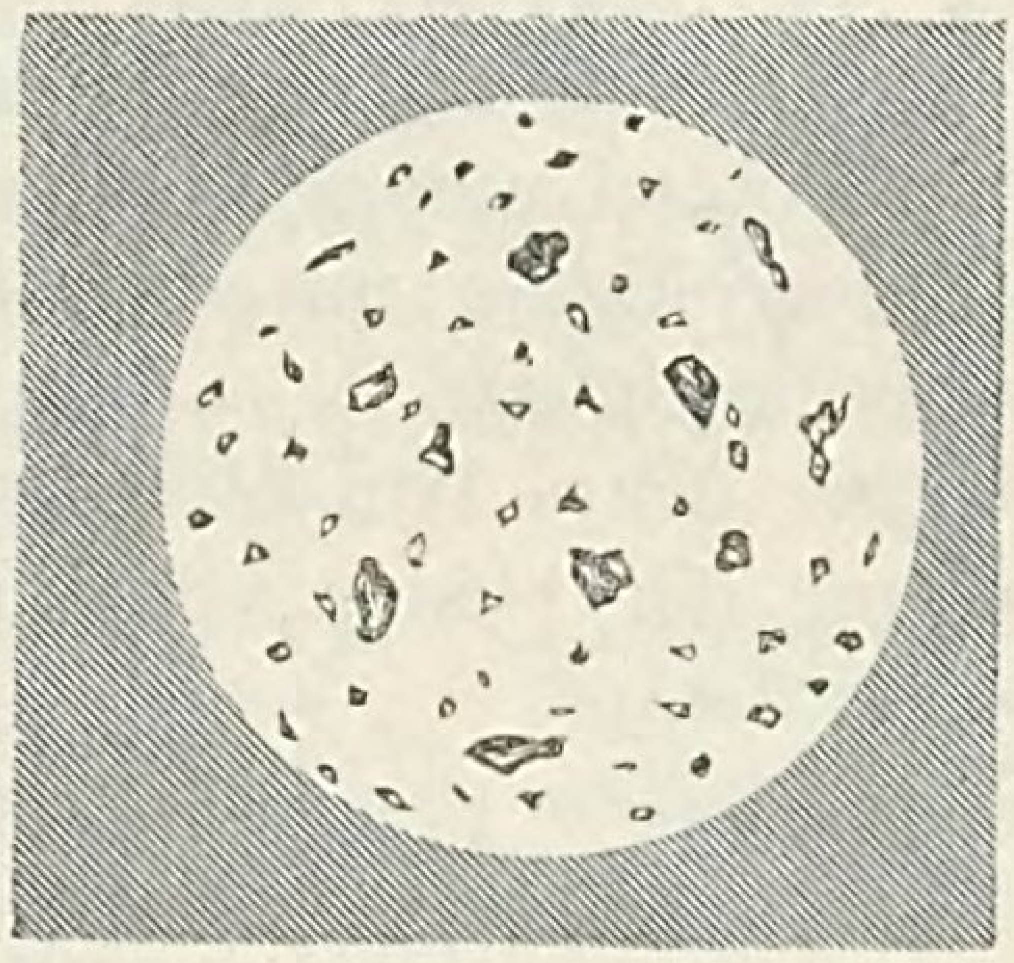
Gewöhnlich benutzt man zur Sublimation in den Fabriken ein Gemisch von Hydrargyrisulfat, Quecksilber und Natriumchlorid:

$$\underbrace{HgSO_4}_{\text{Hydrargyrisulfat}} + \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} = \underbrace{Hg_2Cl_2}_{\text{Hydrargyrochlorid}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

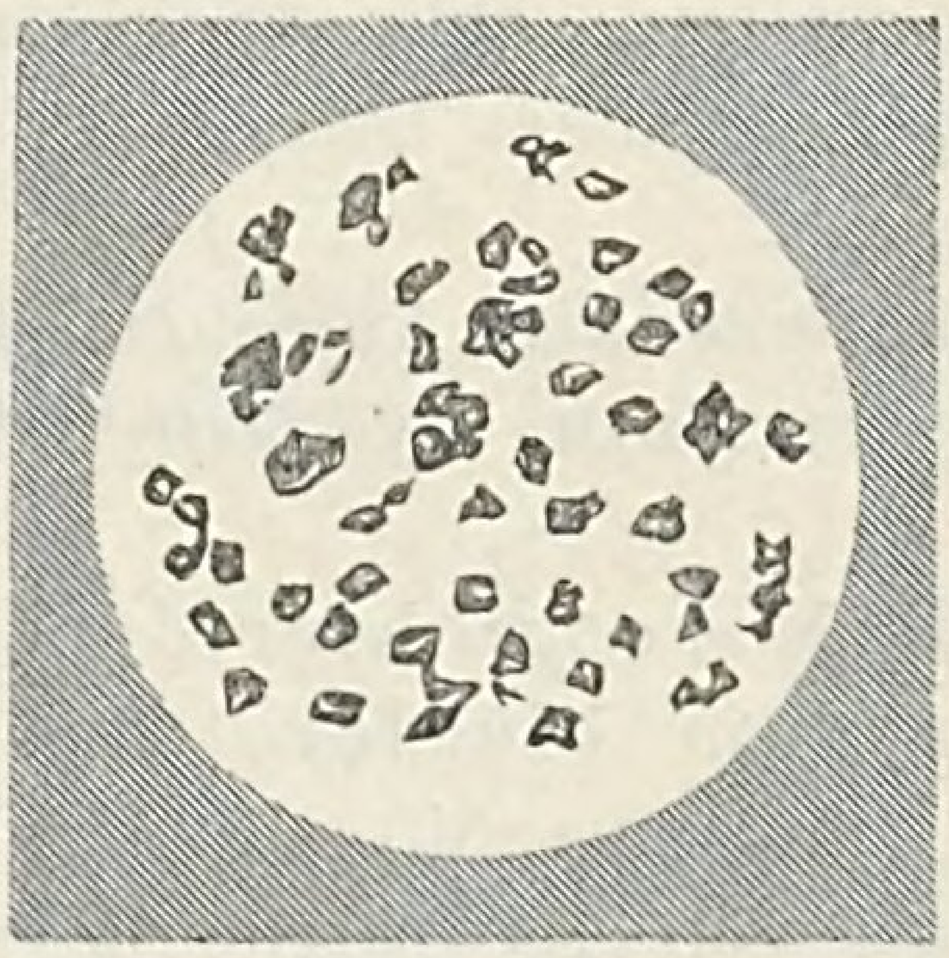
Das durch Sublimation gewonnene Hydrargyrochlorid bildet ein gelblichweisses, bei hundertfünfzigfacher Vergrösserung deutlich krystallinisches, fein geschlämmtes Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist und beim Erhitzen im Probirrohre sich, ohne



Auf trockenem Wege dargestelltes Hydrargyrochlorid. 150 fache Vergrösserung.



Auf nassem Wege dargestelltes Hydrargyrochlorid. 150 fache Vergrösserung



Dampf-Calomel. 150 fache Vergrösserung.

Fig. 55.

zu schmelzen, verflüchtigt. Wässerige Alkalien schwärzen es unter Bildung von Hydrargyrooxyd. Am Lichte zersetzt es sich langsam unter Ausscheidung von Quecksilber und Bildung von giftigem Hydrargyrichlorid.

2. Darstellung auf nassem Wege. In eine Lösung von 3 Th. Natriumchlorid in 15 Th. Wasser giesst man eine solche von 10 Th. Hydrargyronitrat und 1,8 Th. reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3) in 88,5 Th. Wasser ein:

$$\underbrace{Hg_2(NO_3)_2}_{\text{Hydrargyronitrat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} = \underbrace{Hg_2Cl_2}_{\text{Hydrargyrochlorid}} + \underbrace{2\,NaNO_3}_{\text{Natriumnitrat.}}$$

Man darf bei der Fällung nicht umgekehrt verfahren, also nicht die Natriumchloridlösung zu der Quecksilbersalzlösung hinzufügen wollen, weil in diesem Falle die Bildung von basischem Quecksilbersalz erfolgt. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser aus und trocknet ihn nach dem Auspressen bei gelinder Wärme zwischen Fliesspapier an einem vor Licht geschützten Orte.

Das auf nassem Wege erhaltene Hydrargyrochlorid ist ein weisses, zartes Pulver, welches durch starken Druck mit dem Pistill im Porcellanmörser ebenfalls gelb wird und in seinen sonstigen Eigenschaften mit dem auf trockenem Wege bereiteten Präparat übereinstimmt.

3. Eine dritte Darstellungsart des Hydrargyrochlorids ist eine Vereinigung der beiden vorgenannten, nämlich diejenige mit Hilfe von Wasserdampf.

Zu dem Zwecke lässt man die mittelst des Sublimirverfahrens entstehenden Calomeldämpfe in einen geräumigen Glas- oder Thonballon eintreten, in welchem von anderer Seite einströmender Wasserdampf das Quecksilberchlorür in sehr fein vertheilter Form niederschlägt (Fig. 54).

Das solcherart gewonnene Hydrargyrochlorid, Hydrargyrum chloratum vapore paratum, bildet ein weisses, nach starkem Reiben gelbliches Pulver, welches bei 150facher Vergrösserung vereinzelte Kryställchen zeigt.

Fig. 55 veranschaulicht das Aussehen des nach den drei genannten Methoden gewonnenen Hydrargyrochlorids bei 150facher Vergrösserung.

Hydrargyrichlorid, Mercurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum, $HgCl_2$. Die Darstellung erfolgt fast ausschliesslich in Fabriken durch Sublimation eines Gemenges von Hydrargyrisulfat und seinem halben Gewichte Natriumchlorid:

$$\underbrace{HgSO_4}_{\text{Hydrargyrisulfat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} = \underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Das Hydrargyrichlorid bildet weisse, durchscheinende, strahligkrystallinische Stücke, welche beim Zerreiben ein weisses Pulver geben, beim Erhitzen im Probirrohre schmelzen und sich verflüchtigen. Hydrargyrichlorid löst sich in 16 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers, 3 Th. Weingeist und 4 Th. Aether. Die wässerige Lösung röthet blaues Lackmuspapier und wird auf Zusatz von Natriumchlorid neutral. Natrium- und Kaliumhydroxyd scheiden aus Hydrargyrichloridlösung gelbes Quecksilberoxyd aus:

$$\underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{HgO}_{\text{Hydrargyrioxyd}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Eine zur vollen Ausfällung nicht hinreichende Menge Natriumhydroxyd bewirkt die Bildung von Quecksilberoxychloriden.

Das Hydrargyrichlorid ist ein stark giftiger Körper; seine Verwendung zur Bekämpfung der Syphilis und besonders als Antisepticum bei der Wundbehandlung (Sublimat-Verbandstoffe) ist allbekannt.

Hydrargyrichloramid, Hydrargyriammoniumchlorid, weisses Quecksilberpräcipitat, Hydrargyrum praecipitatum album, entsteht als ein weisser Niederschlag beim Versetzen einer Hydrargyrichloridlösung mit Ammoniak im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{2\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{HgCl(NH_2)}_{\text{Hydrargyrichloramid}} + \underbrace{NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid.}}$$

Man pflegt die Verbindung aufzufassen entweder als hervorgegangen durch Ersatz eines Chloratoms des Hydrargyrichlorids durch die Amidgruppe:

$$Hg<^{Cl}_{Cl} + H\,NH_2 = Hg<^{NH_2}_{Cl} + HCl$$

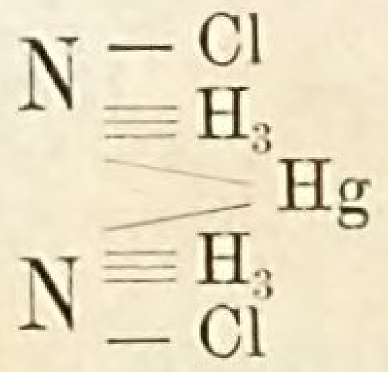
oder als ein Ammoniumchlorid, in welchem 2 Wasserstoffatome durch ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind

$$N\begin{cases} >Hg \\ -H \\ -H \\ -Cl \end{cases}$$

Zur Darstellung werden 2 Th. Hydrargyrichlorid in 40 Th. warmen Wassers gelöst und nach dem Erkalten unter Umrühren langsam 3 Th. Ammoniak oder so viel zugegossen, dass letzteres ein wenig vorwaltet. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit allmählich mit 18 Th. Wasser ausgewaschen und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Das weisse Quecksilberpräcipitat bildet eine weisse Masse oder ein amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und sich in erwärmter Salpetersäure leicht löst. Beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt sich Ammoniak und gelbes Quecksilberoxyd scheidet sich ab.

Unter schmelzbarem, weissem Quecksilberpräcipitat wird ein Hydrargyridiammoniumchlorid



verstanden, welches sich beim Erwärmen des Hydrargyrichloramids mit Ammoniumchlorid bildet.

Hydrargyrojodid, Mercurojodid, Quecksilberjodür, Hydrargyrum jodatum, Hg_2J_2, wird durch Zusammenreiben von metallischem Quecksilber mit Jod oder mit Hydrargyrijodid bei Gegenwart von Alkohol, auch durch Fällen einer Quecksilberoxydulsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines Ueberschusses des letzteren erhalten. Es bildet ein gelbes oder gelblichgrünes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver. Beim Erhitzen oder durch Einwirkung des Tageslichtes zerfällt das Hydrargyrojodid in Quecksilber und Hydrargyro-Hydrargyrijodid.

Hydrargyrijodid, Mercurijodid, Quecksilberjodid, Hydrargyrum bijodatum, HgJ_2, entsteht beim Versetzen einer Quecksilberoxydsalzlösung mit Kaliumjodid unter Vermeidung eines lösend wirkenden Ueberschusses des letzteren:

$$\underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{2KJ}_{\text{Kaliumjodid}} = \underbrace{HgJ_2}_{\text{Hydrargyrijodid}} + \underbrace{2KCl}_{\text{Kaliumchlorid.}}$$

Man giesst eine Lösung von 5 Th. Kaliumjodid in 15 Th. Wasser unter Umrühren in eine solche von 4 Th. Hydrargyrichlorid in 80 Th. Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Das Hydrargyrijodid bildet ein scharlachrothes Pulver, welches beim Erhitzen im Probirrohre gelb wird, schmilzt und sich dann verflüchtigt. Es ist in 130 Th. kalten und 20 Th. siedenden Alkohols löslich, nur wenig in Wasser. Von Jodkaliumlösung wird es leicht und nahezu farblos gelöst.

Eine solche Lösung dient als Reagenz auf Alkaloide.

Unter dem Namen Nessler's Reagenz wird eine Lösung von Quecksilberjodid in Kaliumjodid unter Beifügung von Kalilauge zum Nachweis von Ammoniak bez. Ammoniumsalzen benutzt. Ammoniak erzeugt in Nessler's Reagenz eine rothbraune Färbung oder einen ebensolchen Niederschlag der Zusammensetzung

$$\left[Hg < {J \atop NH_2} + HgO\right].$$

Nessler's Reagenz wird bereitet, indem man in eine Lösung von 4 Th. Kaliumjodid in 10 Th. Wasser so lange in kleinen Mengen Quecksilberjodid einträgt, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird. Hierauf giebt man noch 40 Th. Wasser und 80 Th. Kalilauge (26,8 Th. Kaliumhydroxyd und 53,2 Th. Wasser) hinzu und filtrirt die Flüssigkeit nach dem Absetzen durch Glaswolle.

Oxyde des Quecksilbers.

Hydrargyrooxyd, Mercurooxyd, Quecksilberoxydul, Hydrargyrum oxydulatum, Hg_2O, wird durch Behandeln von Hydrargyrochlorid mit Natriumhydroxyd dargestellt:

$$\underbrace{Hg_2Cl_2}_{\text{Hydrargyrochlorid}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Hg_2O}_{\text{Hydrargyrooxyd}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

und bildet ein in Wasser und Alkohol unlösliches, sammetschwarzes Pulver von nur geringer Beständigkeit.

Hydrargyrioxyd, Mercurioxyd, Quecksilberoxyd, Hydrargyrum oxydatum, HgO. Die Darstellung kann auf trockenem oder nassem Wege geschehen.

1. Darstellung auf trockenem Wege. 10 Th. Quecksilber werden in der Wärme in 36 Th. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,153 (= 25 Proc. HNO_3) gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet, das zurückbleibende basisch-salpetersaure Quecksilberoxyd zerrieben und in dünner Schicht in einer flachen Porcellanschale ausgebreitet. Letztere wird mit einem Teller oder einer anderen Porcellanschale bedeckt. Sodann erhitzt man unter öfterem Umrühren den Inhalt im Sandbade, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen und an der Innenseite des übergedeckten Tellers sich ein Anflug von sublimirtem Quecksilber zeigt. Den rothen Rückstand zerreibt man nach dem Erkalten mit Wasser in einem unglasirten Porcellanmörser, wäscht auf einem Filter aus und trocknet bei gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes.

Im Grossen gewinnt man das Quecksilberoxyd durch Erhitzen eines Gemenges von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd und so viel Quecksilber, als der in dem Salz enthaltenen Quecksilbermenge entspricht.

Das auf trockenem Wege dargestellte, sog. rothe Quecksilberoxyd bildet ein gelblichrothes, krystallinisches Pulver, das in Wasser fast ganz unlöslich, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen im Probirrohre unter Spaltung in Quecksilber und Sauerstoff flüchtig ist.

2. Darstellung auf nassem Wege. 20 Th. einer warmen, 10procentigen Hydrargyrichloridlösung werden unter Umrühren in ein kaltes Gemisch von 6 Th. Natronlauge vom spec. Gew. 1,170 (= 15 Proc. $NaOH$) und 10 Th. destillirten Wassers eingegossen (nicht umgekehrt) und noch bei einer Temperatur von 30 bis 40° digerirt:

$$\underbrace{HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{HgO}_{\text{Hydrargyrioxyd}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man lässt absetzen, giesst die alkalische Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf ein Filter, ihn bis zum Aufhören der Chlorreaktion auswaschend. Man trocknet den Niederschlag sodann bei gelinder Wärme unter Abschluss des Lichtes.

Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilberoxyd, das Hydrargyrum oxydatum via humida paratum, bildet ein gelbes, amorphes Pulver, welches in Wasser fast ganz unlöslich ist und von verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht gelöst wird. Beim Erhitzen im Probirrohre ist es unter Abspaltung von Quecksilber flüchtig. Wird es mit einer 10 procentigen Oxalsäurelösung geschüttelt, so bildet sich allmählich weisses, oxalsaures Salz. Das auf trockenem Wege dargestellte rothe Quecksilberoxyd wird von Oxalsäurelösung nicht verändert.

Sulfide des Quecksilbers.

Hydrargyrisulfid, HgS. Es sind zwei verschiedene Schwefelverbindungen des Quecksilbers bekannt, das schwarze und das rothe Schwefelquecksilber. Das schwarze Hydrargyrisulfid, welches unter dem Namen Hydrargyrum sulfuratum nigrum officinell ist, wird dargestellt, indem man metallisches Quecksilber und Schwefel unter gelindem Anwärmen so lange zusammenreibt, bis sich ein gleichmässig schwarzes Pulver bildet, aus welchem man mit Salpetersäure das nicht gebundene Quecksilber auszieht. Der freie Schwefel kann durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden.

Bei der Fällung einer Hydrargyrisalzlösung mit Schwefelwasserstoff in starkem Ueberschuss wird gleichfalls schwarzes Hydrargyrisulfid gebildet. Das rothe Hydrargyrisulfid (Zinnober, Cinnabaris) wird meist in der Weise erhalten, dass man das nach vorstehend beschriebenem Verfahren erhaltene schwarze Schwefelquecksilber mit Ammoniumhydrosulfid oder Kaliumsulfidlösung oder mit überschüssigem Schwefel und Kalilauge in der Wärme behandelt.

300 Th. metallischen Quecksilbers werden mit 114 Th. Schwefelblüthe auf das Innigste verrieben, sodann die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende Masse mit einer Lösung von 75 Th. Kaliumhydroxyd in 400—500 Th. Wasser übergossen und das Gemisch unter stetem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers so lange bei einer Temperatur von gegen 50° (10—12 Stunden) erhalten, bis die Farbe nach und nach in ein feuriges Roth übergegangen ist. Das Gemisch wird hierauf in Wasser gegossen, der sich absetzende Zinnober mehrmals mit frischem Wasser behandelt, sodann völlig ausgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet.

Auch durch Sublimation des schwarzen Schwefelquecksilbers geht dasselbe in die rothe Modifikation des Zinnobers über.

Der künstlich dargestellte Zinnober findet zur Herstellung von Farben, besonders zum Färben von Siegellack u. s. w. Anwendung.

Sauerstoffsalze des Quecksilbers.

Hydrargyrisulfat. Hydrargyronitrat. Hydrargyrinitrat.

Hydrargyrisulfat, schwefelsaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum sulfuricum oxydatum, $HgSO_4$. Zur Darstellung kocht man 4 Th. Quecksilber mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis eine Probe der Lösung mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr giebt, also kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist:

$$\underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{2H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{HgSO_4}_{\text{Hydrargyrisulfat}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Schwefelsäure lässt sich Hydrargyrisulfat erhalten:

$$\underbrace{HgO}_{\text{Hydrargyrioxyd}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{HgSO_4}_{\text{Hydrargyrisulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Salz stellt eine weisse Krystallmasse dar, die beim Erhitzen sich gelb färbt und beim Erkalten wieder weiss wird. Durch Einwirkung von viel Wasser wird die Verbindung in citronengelbes, basisches Salz von der Zusammensetzung $HgSO_4 . 2HgO$ zerlegt, welches früher unter dem Namen Mineralturpeth oder -turpith, Turpethum minerale gebräuchlich war.

Hydrargyronitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, Hydrargyrum nitricum oxydulatum, $Hg_2(NO_3)_2$. Ueberlässt man kalte verdünnte Salpetersäure mit einem Ueberschuss an Quecksilber der Ruhe, so hat sich nach wenigen Tagen die Oberfläche desselben mit Krystallen von salpetersaurem Quecksilberoxydul bedeckt:

$$\underbrace{6Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{8HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3Hg_2(NO_3)_2}_{\text{Hydrargyronitrat}} + \underbrace{2NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Salz bildet farblose, rhombische Tafeln mit 2 Mol. Krystallwasser, welche in der gleichen Menge warmen Wassers zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit klar löslich sind.

Eine mit Hilfe von Salpetersäure bewirkte 10procentige Lösung des Salzes heisst Liquor Bellostii und findet als Aetzmittel, zu Einspritzungen, Waschungen, Verbandwässern Anwendung. Das als Reagenz auf Eiweisskörper gebräuchliche Millon'sche Reagenz ist eine mit Salpetersäure versetzte, Oxydsalz haltende Lösung von Hydrargyronitrat.

Hydrargyrinitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd, Hydrargyrum nitricum oxydatum, $Hg(NO_3)_2$, entsteht beim Lösen von Quecksilber in überschüssiger heisser Salpetersäure, bis verdünnte Salzsäure keinen Niederschlag mehr hervorruft, also kein Oxydulsalz mehr vorhanden ist:

$$\underbrace{3Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{8HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3Hg(NO_3)_2}_{\text{Hydrargyrinitrat}} + \underbrace{4H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Das Salz ist nur schwierig krystallisirt zu erhalten. Es wird zur Darstellung von Quecksilberoxyd benutzt.

Nachweis der Quecksilberverbindungen.

Wird irgend eine Quecksilberverbindung mit trockener Soda in einem Glasröhrchen erhitzt, so verflüchtigt sich Quecksilber und setzt sich im oberen Theil des Röhrchens in feinen Tröpfchen an, die bei geringer Menge Quecksilber als grauer Belag erscheinen.

Beim Eintauchen eines blanken Kupferbleches in die Lösung eines Quecksilbersalzes überzieht sich das Kupfer mit einem grauen Ueberzuge (von metallischem Quecksilber), welcher beim Reiben metallglänzend wird.

Kalilauge erzeugt in Quecksilberoxydulsalzlösungen eine schwarze Fällung von Quecksilberoxydul, in Quecksilberoxydsalzlösungen eine solche von gelbem Quecksilberoxyd.

Ammoniak ruft in Oxydulsalzlösungen einen schwarzen, in Oxydsalzlösungen einen weissen Niederschlag hervor.

Salzsäure oder Natriumchlorid bewirken in Oxydulsalzlösungen weisse Fällung (Hydrargyrochlorid). Oxydsalzlösungen bleiben unverändert.

Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberoxydsalzlösungen schwarzes Hydrargyrisulfid.

Zinnchlorür scheidet beim Erwärmen graues metallisches Quecksilber ab.

Wismut.

Bismutum. Bi = 208.

Dreiwerthig.

Das Wismut wird zuerst 1530 von Agricola unter dem Namen Bisemutum als eigenthümliches Metall beschrieben.

Vorkommen. Das Wismut kommt meist gediegen, jedoch ziemlich selten in der Natur vor, hauptsächlich im Granit, Gneis, Glim-

merschiefer und Hornblendenschiefer. Natürlich sich findende Wismutverbindungen sind der Wismutglanz, Bi_2S_3, der Wismutocker, Bi_2O_3, Kupferwismutglanz ($3Cu_2S + Bi_2S_3$) und Tetradymit ($2Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$).

Gewinnung. Man schmilzt das Wismut aus dem begleitenden Gestein aus (das Aussaigern des Metalls). Um das solcherart gewonnene Rohmetall von verunreinigenden Metallen zu befreien, schmilzt man jenes nochmals auf einer geneigten, mit Holzfeuer geheizten Eisenplatte langsam nieder und fängt das abfliessende reine Metall in flachen eisernen Schalen auf, worin es krystallinisch erstarrt.

Eigenschaften. Das Wismut ist ein stark glänzendes, silberweisses, sprödes Metall von eigenthümlich röthlichem Schein und grossblättrig-krystallinischem Gefüge. Es schmilzt bei 264° und verbrennt bei erhöhter Temperatur und Luftzutritt mit bläulicher Flamme. Spec. Gew. 9,8. An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; beim Erhitzen unter Luftzutritt überzieht es sich mit einer gelben Oxydschicht. Das Wismut ist unlöslich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, wird aber von Salpetersäure schon in der Kälte leicht gelöst:

$$\underbrace{Bi}_{\text{Wismut}} + \underbrace{4HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{Bi(NO_3)_3}_{\text{Wismutnitrat}} + \underbrace{NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Fügt man viel Wasser zu der Lösung des Wismutnitrats hinzu, so wird ein weisses basisches Salz gefällt.

Das Wismut bildet mit anderen Metallen, namentlich mit Blei und Zinn, niedrigschmelzende, sog. leichtflüssige Legirungen. Diese finden als Schnellloth, zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten u. s. w. Verwendung. Eine Legirung von Kupfer, Blei und Wismut neben anderen Metallen wird als Letternmetall benutzt. Unter Wismutbronze, welche wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber dem oxydirenden Einfluss der atmosphärischen Luft geschätzt ist, versteht man eine Legirung aus Kupfer, Nickel, Zinn, Blei und Wismut.

Verbindungen des Wismuts mit den Halogenen.

Wismutchlorid, Chlorwismut, Bismutum chloratum, Butyrum Bismuti, $BiCl_3$, erhält man beim Erhitzen von Wismut in Chlorgas oder bei der Destillation eines Gemenges von gepulvertem Wismut und Hydrargyrichlorid:

$$\underbrace{2Bi}_{\text{Wismut}} + \underbrace{3HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} = \underbrace{2BiCl_3}_{\text{Wismutchlorid}} + \underbrace{3Hg}_{\text{Quecksilber.}}$$

Es bildet eine weisse, undurchsichtige, schmelz- und destillirbare Masse, welche von viel Wasser in Wismutoxychlorid übergeführt wird:

$$\underbrace{BiCl_3}_{\text{Wismutchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{BiOCl}_{\text{Wismutoxychlorid}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Die entsprechende Jodverbindung, das

Wismutoxyjodid, Bismutum oxyjodatum, BiOJ, wird als Antisepticum bei eiternden Wunden u. s. w. benutzt. Es bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver.

Darstellung. Man löst 9,5 g krystallisirten Wismutnitrats unter schwachem Erwärmen in 12—15 ccm concentrirter Essigsäure und giesst unter Umrühren allmählich in eine Lösung von 3,2 g Kaliumjodid und 5,5 g krystallisirten Natriumacetats in 250 g Wasser ein. Die Wismutlösung erzeugt einen Niederschlag von grünlich-brauner Farbe, welche anfangs in citronengelb übergeht, bei weiterem Zusatz der Wismutlösung aber ziegelroth wird. Man wäscht den Niederschlag auf einem Filter aus und trocknet ihn bei 100°. —

Als Reagenz auf Alkaloide dient eine **Kaliumwismutjodidlösung**, welche, wie folgt, bereitet wird: 15 g basischen Wismutnitrats werden in 200 g Wasser vertheilt, zum Kochen erhitzt, 70 g Kaliumjodid und soviel Salzsäure hinzugefügt, dass eine klare Lösung entsteht.

Oxyde des Wismuts.

Giesst man die Lösung von Wismutnitrat in kalte verdünnte Natronlauge langsam ein, so wird nicht das normale Hydroxyd $Bi(OH)_3$ gefällt, sondern letzteres geht sogleich unter Wasserabspaltung in $BiO(OH)$ über:

$$\underbrace{Bi(NO_3)_3}_{\text{Wismutnitrat}} + \underbrace{3\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Bi(OH)_3}_{BiO(OH)+H_2O} + \underbrace{3\,NaNO_3}_{\text{Natriumnitrat.}}$$

Beim Erhitzen des Wismutmonohydroxyds hinterbleibt

$$\underbrace{2\,BiO(OH)}_{\text{Wismutmonohydroxyd}} = \underbrace{Bi_2O_3}_{\text{Wismutoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

Wismutoxyd, Bi_2O_3, als gelbe Masse, welche in der Glühhitze zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Wismutoxyd entsteht auch beim Schmelzen von Wismuth an der Luft oder beim Erhitzen von Wismutnitrat.

Das Wismutoxyd nimmt hinsichtlich seines Sauerstoffgehaltes zwischen dem Wismutoxydul Bi_2O_2 und der Wismutsäure, Bi_2O_5, die mittlere Stelle ein. Das Wismutoxydul entsteht als dunkelgraues Pulver beim Eingiessen eines Gemisches von Wismutchlorid und Zinnchlorür in überschüssige verdünnte Natronlauge. Wismutpentoxyd oder Wismutsäure wird gebildet durch Einwirkung von Chlorgas auf mit starker Kalilauge vertheiltes Wismuthydroxyd.

Sauerstoffsalze des Wismuts.

Wismutnitrat und Basisches Wismutnitrat.

Wismutnitrat, salpetersaures Wismut, Bismutum nitricum, $Bi(NO_3)_3$, wird durch Auflösen von Wismut in Salpetersäure nach dem Eindampfen in grossen, farblosen Tafeln mit 5 Mol. Krystallwasser erhalten.

Das Wismutnitrat findet besonders zur Darstellung des medicinisch wichtigen basisch-salpetersauren Wismuts Verwendung. Man hat daher darauf Rücksicht zu nehmen, dass ein von fremden Metallen, vor allem von Arsen freies Wismut zur Darstellung des Wismutnitrats benutzt wird, oder dass man das Arsen auf geeignete Weise zuvor abscheidet.

Pharm. Germ. II liess zu dem Zwecke das Wismut mit Natriumnitrat schmelzen, wobei neben Wismutoxyd Arsensäure gebildet wurde. Durch Behandeln mit Natronlauge sollte dann die Arsensäure herausgelöst werden.

Nach Pharm. Germ. III reinigt man arsenhaltendes Wismut auf die Weise, dass man dasselbe mit 75—90° warmer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 behandelt, wobei Wismutnitrat in Lösung geht, Arsen zu Arsensäure oxydirt wird und sich als arsensaures Wismut, weil wenig oder gar nicht in verdünnter Salpetersäure oder Wismutnitratlösung löslich, abscheidet.

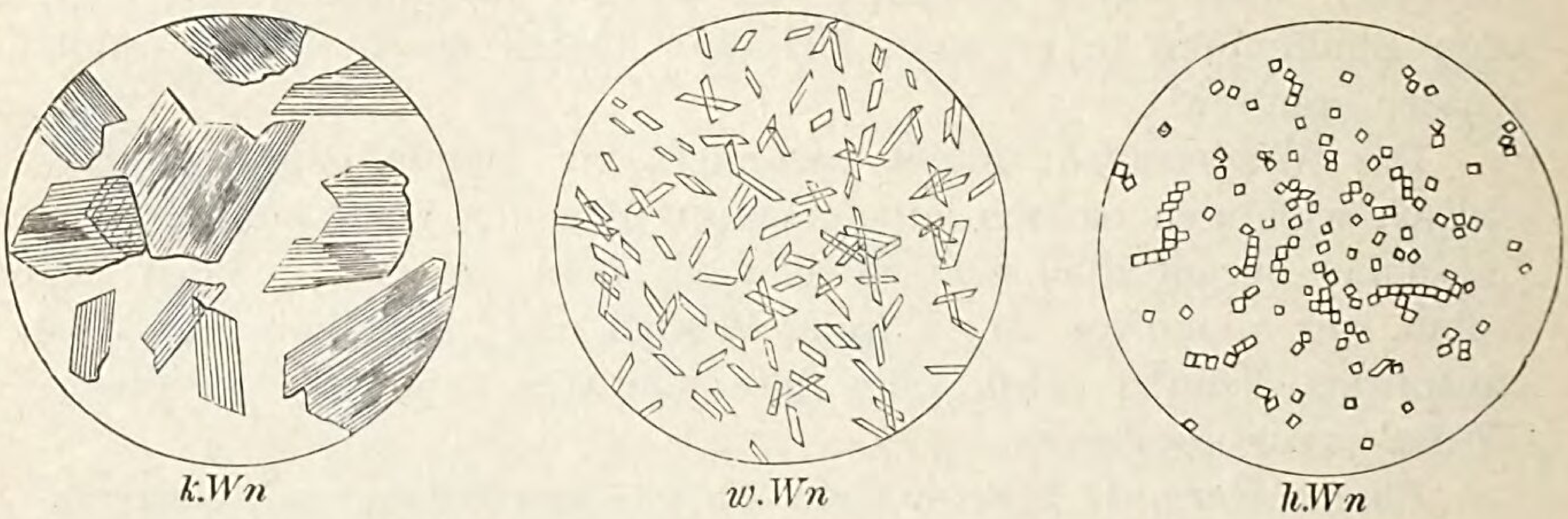
Darstellung. Man füllt einen 500 g-Kolben mit 250 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 (= 33 Proc. HNO_3) und erwärmt auf dem Wasser- oder im Sandbade auf 80°. Hierauf trägt man nach und nach 50 g grob gepulvertes Wismut in kleinen Mengen ein und unterstützt die gegen das Ende sich abschwächende Einwirkung durch erneutes und, wenn nöthig, verstärktes Erhitzen der Wismutlösung. Man überlässt diese einige Tage der Ruhe, giesst von dem abgeschiedenen arsensauren Wismut klar ab, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Zur Bereitung des **Basischen Wismutnitrats**, Wismutsubnitrat, Bismutum subnitricum oder Magisterium Bismuti werden die erhaltenen Krystalle mit wenig salpetersäurehaltendem Wasser abgespült; hierauf wird 1 Th. derselben mit 4 Th. Wasser gleichmässig zerrieben und unter Umrühren in 21 Th. siedenden Wassers eingetragen.

Sobald der Niederschlag sich ausgeschieden hat, wird die überstehende Flüssigkeit entfernt, der Niederschlag gesammelt, nach völligem Ablaufen des Filtrats mit einem gleichen Raumtheil kalten Wassers nachgewaschen und nach Ablauf der Flüssigkeit bei 30° getrocknet. Das basische Wismutnitrat stellt ein weisses, mikro-

krystallinisches, sauer reagirendes Pulver dar. Aus kalter Lösung gefällt, bildet das Präparat wesentlich grössere Krystalle (Fig. 56).

Durch Einwirkung des Wassers wird aus dem Wismutnitrat Salpetersäure herausgenommen, deren Menge je nach der Dauer der



Wismutsubnitrat, aus kalter Lösung gefällt. 120fache Vergrösserung.

Officinelles Wismutsubnitrat, aus 80—90° heisser Lösung gefällt. 120fache Vergrösserung.

Wismutsubnitrat, aus kochend heisser Lösung gefällt. 120fache Vergrösserung.

Fig. 56.

Einwirkung des Wassers und der Höhe seiner Temperatur eine verschieden grosse ist:

$$1.\quad Bi\begin{cases} NO_3 \\ NO_3 \\ NO_3 \end{cases} + \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} = Bi\begin{cases} OH \\ NO_3 \\ NO_3 \end{cases} + HNO_3.$$

$$2.\quad Bi\begin{cases} NO_3 \\ NO_3 \\ NO_3 \end{cases} + \begin{matrix} H-OH \\ H-OH \end{matrix} = Bi\begin{cases} OH \\ OH \\ NO_3 \end{cases} + 2HNO_3.$$

$$3.\quad Bi\begin{cases} NO_3 \\ NO_3 \\ NO_3 \end{cases} + \begin{matrix} H-OH \\ H-OH \\ H-OH \end{matrix} = Bi\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + 3HNO_3.$$

Wird dem nach obiger Vorschrift bereiteten Präparat die Formel $BiO(NO_3) + BiO(OH)$ zuertheilt, so würde es ein Gemisch der nach den Gleichungen 2 und 3 vor sich gegangenen Umsetzungen sein, und zwar würden sich aus den betreffenden Verbindungen noch zwei Moleküle Wasser abscheiden:

$$Bi\begin{cases} OH \\ OH \\ NO_3 \end{cases} + Bi\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} = \left[Bi\begin{cases} O \\ NO_3 \end{cases} + Bi\begin{cases} O \\ OH \end{cases}\right] + 2H_2O.$$

Beim Glühen des basischen Wismutnitrats sollen von 100 Theilen 79 bis 82 Th. Wismutoxyd hinterbleiben. Der Gehalt der Verbin-

dung [$BiO(NO_3) + BiO(OH)$] an Wismutoxyd beträgt 88 Proc., entspricht also nicht ganz der Zusammensetzung eines nach Vorschrift des Arzneibuches dargestellten Präparates. Der niedrigere Wismutgehalt in diesem erklärt sich durch eine Beimengung von $BiO(NO_3) + H_2O$.

Nachweis der Wismutverbindungen.

Mit Soda auf Kohle in der Löthrohrflamme erhitzt, geben alle Wismutverbindungen ein weisses, sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismutoxyd.

Kalilauge erzeugt in den Lösungen der Wismutsalze einen weissen Niederschlag, desgleichen

Ammoniak. Die Niederschläge sind im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht löslich.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammon rufen in Wismutsalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Wismutsulfid, Bi_2S_3, hervor.

Wasser trübt oder fällt weiss die concentrirten und nicht zu sauren Lösungen der Wismutsalze.

Gold.

Aurum. $Au = 196,2$.

Drei- und einwerthig.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Gold kommt fast ausschliesslich gediegen in der Natur vor, meist in Begleitung von Silber, Platin, Kupfer, entweder auf seiner ursprünglichen Lagerstätte in das Gestein eingesprengt (Berggold) oder in den daraus durch Verwitterung entstandenen Ablagerungen in Form von Körnern, Blättchen oder grösseren Stücken. Es ist im Sand vieler Flüsse enthalten. In Verbindung mit Tellur kommt das Gold in dem seltenen Mineral Schrifterz vor und wird ferner in den meisten Eisenkiesen, sowie in vielen Silber-, Blei- und Kupfererzen vorgefunden.

Die hauptsächlichsten Fundstätten für Gold sind Californien, Mexiko, Südamerika, Australien, Ungarn, Siebenbürgen, der Ural u. s. w.

Gewinnung und Eigenschaften. Das gediegen vorkommende Gold wird auf mechanischem Wege von dem begleitenden Gestein durch Pochen und nachfolgendes Schlämmen abgeschieden; auch aus dem goldführenden Sande der Flüsse wird es durch Waschen (Waschgold) von den specifisch leichteren Theilen, wie Sand und

Erde, getrennt. Lässt sich aus dem goldhaltigen Gestein wegen der Kleinheit der Goldtheilchen das Edelmetall durch Schlämmen nicht gewinnen, so zieht man dasselbe auf geeignete Weise mit Quecksilber aus. Das solcherart erhaltene Goldamalgam wird vom anhängenden Quecksilber abgepresst und der Destillation unterworfen.

Zur Trennung des Goldes vom Silber bedient man sich entweder der Affinirung (des Affinirungsprocesses) oder der Quartation (Scheidung durch die Quart).

Das Affiniren kann noch dann mit Vortheil vorgenommen werden, wenn man ein Rohsilber verarbeitet, welches nur $^1/_4$ Proc. Gold enthält. In der Regel darf der Goldgehalt der zu scheidenden Legirung nicht 25 Proc. und der Kupfergehalt nicht 10 Proc. übersteigen. Man schmilzt daher silberarme und kupferreiche Legirungen zunächst mit der erforderlichen Menge Silber zusammen. Zur Scheidung wird die Legirung sodann in Körner zertheilt (granulirt) und hierauf 1 Theil derselben mit 3 Th. conc. Schwefelsäure in gusseisernen Kesseln erhitzt. Das Silber und Kupfer werden in schwefelsaure Salze umgewandelt, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, giesst von dem sich zu Boden gesenkten Gold ab und kocht letzteres nochmals mit Schwefelsäure aus. Man vermischt sodann das gewaschene und getrocknete Gold mit saurem schwefelsaurem Natrium, glüht und laugt nach dem Glühen mit Wasser aus.

Die Scheidung des Goldes vom Silber durch das Verfahren der Quartation geschieht mit Salpetersäure. Man nahm früher an, dass zur vollständigen Scheidung der Silbergehalt der Legirung mindestens das Dreifache des Goldgehaltes betragen müsse. Es genügt aber schon die doppelte Menge Silber. Bei Anwendung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,320 kann man durch längeres Kochen das Silber aus der Legirung vollständig herauslösen.

Zur Befreiung des Goldes von Spuren Silber löst man es in Königswasser und fällt das Gold aus dieser Lösung durch Eisenchlorür. Das in Form eines braunen Pulvers niedergeschlagene Gold wird zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und unter Zusatz von 5 Proc. wasserfreiem Borax und $^1/_2$ Proc. Salpeter in einem Chamottetiegel eingeschmolzen, wobei es in den zusammenhängenden Zustand übergeht.

Es bildet so ein gelbes, stark glänzendes Metall von hoher Politurfähigkeit. Das specifische Gewicht des Goldes schwankt je nach seiner Bearbeitung zwischen 19,26 und 19,55. Es schmilzt gegen 1240° zu einer blaugrünen Flüssigkeit und besitzt von allen

Metallen die grösste Dehnbarkeit. Es lässt sich daher zu den feinsten Drähten ausziehen und zu den dünnsten Blättchen ausschlagen (Feinblattgold, Aurum foliatum), welche das Licht mit blaugrüner Farbe durchlassen.

Von trockener oder feuchter Luft oder reinem Sauerstoff wird das Gold selbst bei hohen Temperaturen nicht verändert. Ebenso sind Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure ohne Einwirkung auf das Gold, doch wird es leicht gelöst von Königswasser, sowie von Gemischen, welche freies Chlor oder freies Brom enthalten.

Zu technischen Zwecken, zur Herstellung von Münzen, Geräthen, Schmuckgegenständen wird reines Gold, das beim Gebrauch sehr bald abgenutzt würde, nicht verarbeitet, sondern man legirt es mit anderen Metallen, besonders Silber und Kupfer. Ein Zusatz an letzterem bedingt eine röthliche Farbe (Rothgold), ein Zusatz von Silber eine hellere Farbe (Weissgold). Man bezeichnet erstere Legirung auch als rothe Karatirung, letztere als weisse Karatirung.

Der Gehalt der Legirungen an reinem Gold wird noch heute nach Karat und Grän bestimmt. Man theilt 1 Mark = $^1/_2$ Pfund in 24 Karat, das Karat in 24 Grän ein. Der Goldgehalt einer Legirung wird durch Nennung von Karat und Grän bezeichnet, welche in je einer Mark enthalten sind. Die zur Anfertigung von Schmucksachen gebräuchlichste Legirung ist 14karätig, d. h. sie enthält in 24 Th. 14 Th. Gold und 10 Th. Silber und Kupfer; die holländischen und österreichischen Dukaten enthalten 23 Karat und 9 Grän Gold, die deutschen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Schweiz, Spanien, Portugal) 21 Karat $7^1/_5$ Grän, die englischen Goldmünzen 22 Karat.

Die Goldarbeiter benutzen zur ungefähren Bestimmung des Goldgehaltes einer Goldlegirung den Probirstein und die Probirnadeln. Letztere bestehen aus Legirungen des Goldes mit anderen Metallen von bekanntem Gehalte. Die mit diesen Nadeln auf dem Probirstein (einem Kieselschiefer) gemachten Striche werden mit dem Strich, welchen die zu prüfende Goldlegirung erzeugt hat, verglichen. Aus der Aehnlichkeit und der Stärke der Farbe, sowie auf Grund ihres Verhaltens zu verdünntem Königswasser wird sodann der Goldgehalt annähernd festgestellt.

In den Verbindungen des Goldes ist dasselbe entweder im einwerthigen (Oxydul- oder Auroverbindungen) oder dreiwerthigen Zustande (Oxyd- oder Auriverbindungen) enthalten. Aus den Lösungen wird es durch Eisenvitriol, Eisenchlorür oder Oxalsäure metallisch als rothbraunes Pulver abgeschieden.

Von seinen Verbindungen beansprucht pharmaceutisches Interesse das **Aurichlorid**, Goldchlorid, Aurum chloratum, $AuCl_3$. Zur Darstellung desselben löst man Gold in Königswasser und dampft unter Zuleitung von Chlor, wodurch eine Zersetzung verhindert wird, ein. Das Goldchlorid wird in grossen, rothbraunen, blättrigen Krystallen erhalten, welche sehr leicht zerfliesslich sind und sich in

Wasser mit dunkelbrauner Farbe lösen. Das Goldchlorid krystallisirt aus einer viel Salzsäure enthaltenden Lösung in langen, gelben Nadeln der Zusammensetzung $AuCl_3 + HCl$.

Mit Chloriden der Alkalimetalle geht das Goldchlorid gut krystallisirende Doppelverbindungen ein. Ein Natrium-Aurichlorid, welches einen Ueberschuss von Natriumchlorid enthält, ist das als Antisyphiliticum, bei Krebsleiden u. s. w., sowie in der Technik zum Vergolden benutzte Auro-Natrium chloratum. Dasselbe enthält 30 Proc. Gold und wird bereitet, indem man 65 Th. reines Gold in Königswasser löst, die überschüssige Säure verjagt, den Rückstand mit einer Lösung von 100 Th. Natriumchlorid versetzt und zur Trockene eindampft. Es bildet ein goldgelbes, in Wasser leicht, in Weingeist nicht lösliches, krystallinisches Pulver. Beim Glühen des Aurichlorids wird dasselbe zersetzt: es entweicht Chlor, und Gold hinterbleibt.

Eisen.

Ferrum. $Fe = 56$.

Vierwerthig.

Das Eisen ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Gediegen findet sich das Eisen sehr selten in Form kleiner Körnchen oder Blättchen in der Lava, im Basalt von Grönland, in grösserer Menge in den Meteorsteinen neben Kobalt, Nickel, Kupfer, Mangan u. s. w. In gebundenem Zustand ist das Eisen ein sehr verbreitetes Metall auf unserem Erdball. Von seinen Verbindungen sind diejenigen mit Sauerstoff die wichtigsten, weil sie von allen anderen zur Gewinnung des Eisens am besten geeignet sind. Eisen-Sauerstoffverbindungen sind die Mineralien Rotheisenstein, Fe_2O_3 (im krystallisirten Zustand Eisenglanz genannt), Brauneisenstein, $Fe_2O_3 + Fe_2(OH)_6$, Magneteisenstein Fe_3O_4. Spatheisenstein ist eine kohlensaure Eisenoxydulverbindung, Rasen- oder Wieseneisenstein enthält Hydroxyd neben Phosphat und Silicat. Schwefelverbindungen sind der Eisen- oder Schwefelkies, FeS_2, und der Magnetkies, Fe_7S_8. Andere seltenere Eisenmineralien sind Arsenikalkies, $FeAs_2$, Arsenkies, $Fe_2As_2S_2$, Kupferkies, $Fe_2Cu_2S_4$, Buntkupfererz, $Fe_2Cu_6S_6$, u. s. w.

Gewinnung. Die Eisengewinnung ist eine hüttenmännische und wird in den sog. Hohöfen (Fig. 57) vorgenommen, worin die Eisenoxyde durch Kohle bei hoher Temperatur reducirt werden.

Die Beschickung der Oefen geschieht in der Weise, dass man abwechselnd Schichten von Kohle (Holz- oder Steinkohle oder Coaks),

Eisenerz und Zuschlag einschüttet. Der Zuschlag besteht aus einem Gemenge von Kalk, Flussspath, Sand u. s. w. Die Gangart der Eisenerze bildet mit dem Zuschlag eine leicht schmelzbare Masse, in welche die fremden Körper übergehen, und welche ferner das geschmolzene Eisen vor der Wieder-Oxydation schützt.

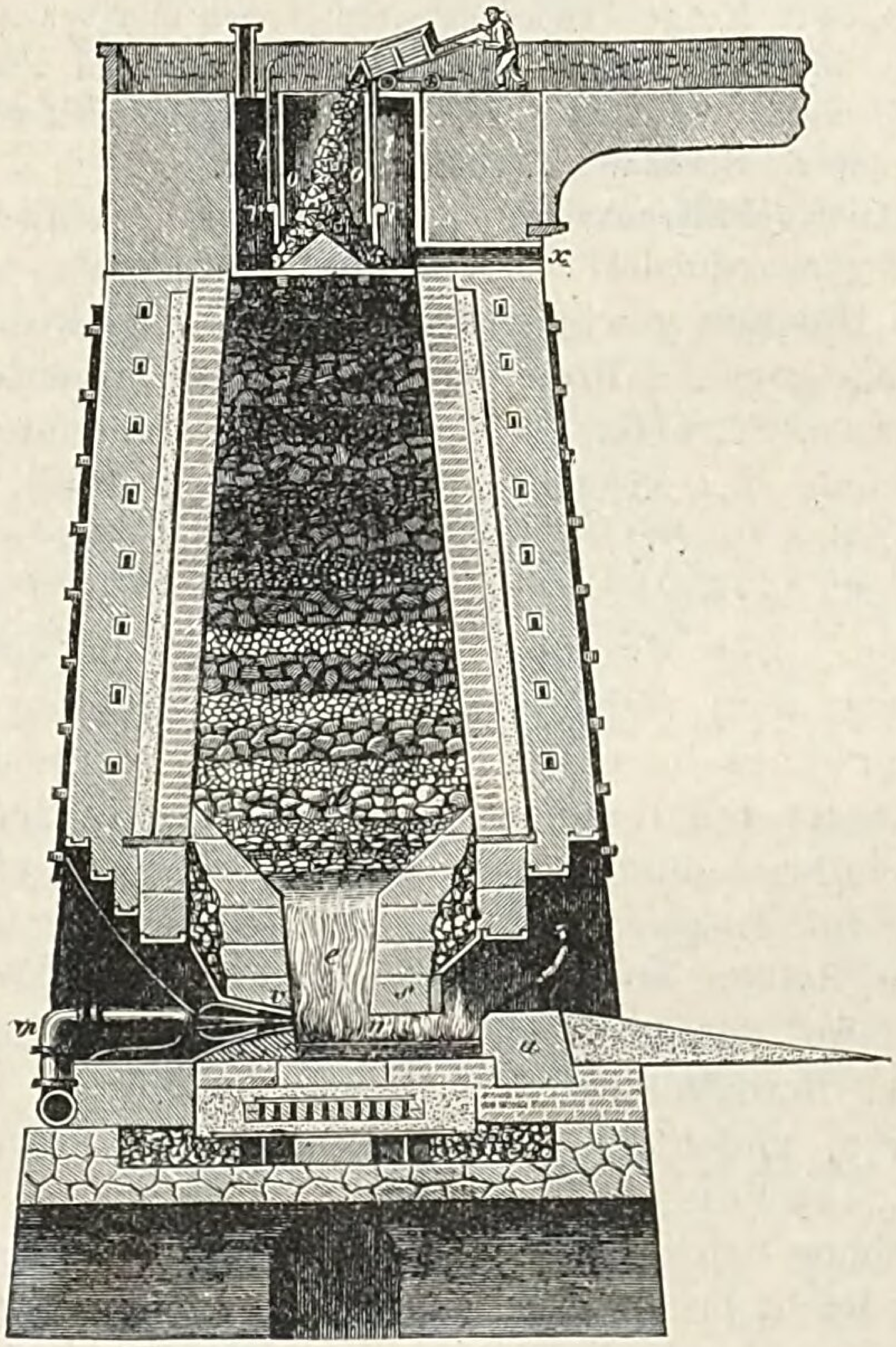


Fig. 57. Hohofen.

Der aus feuerfesten Steinen aufgeführte Ofen birgt den Hohlraum e d o (Fig. 57), den sog. Kernschacht, welcher mit der Gicht r o o r ausläuft. Unter derselben erweitert sich der Schacht bis zum Kohlensack, der Stelle, welche den grössten Durchmesser hat, und verengt sich sodann zu der Rast. Der unterste Theil e, das Gestell, läuft mit dem Herde n aus, wo das geschmolzene Eisen sich ansammelt und von den Schlacken bedeckt wird. Der Herd ist auf der einen, der offenen Brust, mit dem Tümpelstein s und dem Wallstein u versehen. Auf der entgegengesetzten Seite münden in den Herd eine oder zwei Düsen v, durch welche vorgewärmte Gebläseluft eingedrückt wird. Hat sich eine hinreichende Menge flüssigen Eisens auf dem Herde angesammelt, so nimmt man den Lehmstein (eine aus Lehm und Kohle bestehende Masse, womit eine

Oeffnung (Stichöffnung) in dem Herde zwischen Wallstein und den Herdbacken verstopft ist) heraus, und das geschmolzene Eisen fliesst in Formen und Rinnen ab. Soll der Ofen in Betrieb gesetzt („angeblasen") werden, so zündet man an seinem Boden zunächst ein mässiges Holzfeuer an, schüttet darauf andere Brennstoffe, wie Steinkohlen, Coaks u. s. w. und setzt, wenn die Erwärmung weit genug vorgeschritten ist, das Gebläse in Thätigkeit. Durch die Gicht füllt man noch eine genügende Menge Feuerungsmaterial nach und schichtet abwechselnd Erz und Coaks mit Hilfe kleiner Handwagen (Hunde) im Schacht auf. Man hält letzteren in dieser Weise auch gefüllt, während das geschmolzene Eisen mit den Schlacken auf die Sohle des Herdes herabfliesst.

Die Reduktion der Eisenoxyde erfolgt im mittleren Theile des Ofens, besonders durch das Verbrennungsprodukt der Kohle, das Kohlenoxyd.

Aus den Hohöfen gewinnt man zunächst das Roh- oder Gusseisen, ein bis gegen 6 Proc. Kohlenstoff und wechselnde Mengen Phosphor, Arsen, Schwefel, Silicium, Mangan haltendes Eisen. Der Kohlenstoffgehalt des Eisens kann demselben durch den Frischprocess oder den Puddlingsprocess, welche beide eine Oxydation des Kohlenstoffs bezwecken, bis auf einen kleinen Procentsatz entzogen werden. Der Frischprocess besteht in einem längeren Schmelzen vor dem Gebläse auf offenen vertieften Herden, der Puddlingsprocess in einem Erhitzen des Roheisens in Flammöfen unter Zusatz von Hohofenschlacke bei stetem Umrühren (Puddeln). Die anfangs dünnflüssige Masse wird nach und nach zähe und teigartig (die Luppe) und lässt sich sodann durch Walzen oder Hämmern zu Stäben ausstrecken (Stabeisen). Das Stab- oder Schmiedeeisen enthält noch 0,2 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff. Es lässt sich bei Rothglühhitze erweichen und durch Hämmern mit einem anderen, gleichfalls durch Rothglühhitze erweichten Stück vereinigen, „schweissen". Enthält das Stabeisen noch kleine Mengen Phosphor, Schwefel oder Silicium, so ist es in ersterem Falle in der Kälte leicht brüchig (kaltbrüchig), ein Schwefelgehalt bewirkt ein leichtes Zerbröckeln, wenn es rothglühend gehämmert wird (rothbrüchig). Durch einen Siliciumgehalt wird das Eisen schwerer schmelzbar und weniger schweissbar, auch Calcium macht es nicht schweissbar.

Hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes steht in der Mitte zwischen Guss- und Stabeisen der **Stahl** mit einem Gehalt von 0,6 bis 1,5 Proc. Kohlenstoff. Mit dem Gusseisen theilt der Stahl die Schmelzbarkeit, mit dem Stabeisen die Schweissbarkeit, von beiden unterscheidet er sich aber durch seine Härtbarkeit. Die Härte des Stahls wächst mit dem Kohlenstoffgehalt. Zu den weichsten Stahlsorten gehören der Bessemer- und Puddelstahl, zu den kohlenstoffreicheren namentlich der Herdstahl und aus solchem, sowie

aus Cementstahl hergestellter Gussstahl. In der Praxis erkennt man die Temperatur, bis zu welcher Stahl erhitzt werden muss, um die für bestimmte Zwecke nothwendige Härte und, damit verbunden, Elasticität zu erreichen, durch die beim Erwärmen auf der Oberfläche erzeugten Anlauffarben, die vom blassen Gelb bis in das dunkelste Blau auftreten. Gegenstände, bei welchen nur die Erzielung grosser Härte beabsichtigt ist, lässt man gelb anlaufen, blau diejenigen, welche eine grössere Zähigkeit und Elasticität als Härte besitzen sollen. Das Härten weicher Stahlsorten geschieht durch plötzliches Abkühlen (Eintauchen in kaltes Wasser) des mehr oder weniger stark erhitzten Stahls.

Früher bereitete man den Stahl vorwiegend aus Stabeisen, welches man in ein pulvriges Gemenge von Kohle, Asche und Kochsalz einbettete und in geschlossenen Kästen mehrere Tage lang zum Rothglühen erhitzte. Der solcherart gewonnene Stahl führt den Namen Cementstahl.

Den Frischstahl (oder Puddelstahl) bereitet man aus reinem kohlenstoffreichen Roheisen auf Frischherden oder in Puddelöfen, indem man dem Roheisen durch Oxydation nur so viel Kohlenstoff entzieht, als zur Stahlbildung erforderlich ist. Das Einschmelzen und Rühren wird bei sehr hoher Temperatur vollzogen, weil der hierbei eintretende dünnflüssige Zustand die Entkohlung verzögert.

Auch die Bereitung des Bessemerstahls, welcher heutzutage der geschätzteste ist, beruht auf einer Entkohlung des Roheisens. Nach diesem Verfahren bläst man in geschmolzenes Roheisen unter starkem Druck Luft ein. Die Oxydation der fremden Körper und des Kohlenstoffs findet hauptsächlich durch oxydirtes Eisen statt. Zur Ausführung des Bessemerverfahrens schmilzt man Roheisen zunächst in einem Flammofen, lässt das flüssige Roheisen in ein bewegliches, birnenförmiges Frischgefäss (Bessemerbirne, Convertor) ab, setzt den Frischprocess durch von unten in das Eisen eintretende Gebläseluft bis zur Entstehung von kohlenstoffarmem Eisen fort und fügt hierauf so viel flüssiges Spiegeleisen hinzu, als zur Erzeugung von Stahl erforderlich ist. Unter Spiegeleisen versteht man ein sehr kohlenstoffreiches Gusseisen, das fast silberweiss und strahlig-krystallinischen Bruch hat.

Nach dem Verfahren von Gilchrist und Thomas kann man aus phosphorhaltigem Roheisen sogleich einen fast phosphorfreien Stahl herstellen, indem man die Bessemerbirne innen mit basischem Futter, Kalkstein, welchem als Bindemittel Wasserglas hinzugefügt ist, auskleidet. Das hierbei als Abfallprodukt gewonnene basische Calciumphosphat geht in die Schlacken, und letztere bilden als „Thomasschlacken“ ein werthvolles Düngemittel.

Eigenschaften. Reines Eisen ist ein fast silberweisses, weiches Metall vom spec. Gewicht 7,84. Trockene Luft, sauerstoff- und kohlensäurefreies Wasser sind ohne Einwirkung auf das Metall. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer braunen Eisenhydroxydschicht, welche den Namen „Rost“ trägt. Man spricht, das Eisen

rostet. Beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich auf demselben eine schwarze Schicht, welche sich mit dem Hammer abklopfen lässt und daher Eisenhammerschlag heisst. Dieser Körper besteht aus Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4. Die gleiche Verbindung wird beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas, wobei lebhaftes Funkensprühen stattfindet, erhalten. Durch den Magneten wird das Eisen angezogen und kann bei längerer Berührung damit selbst zum Magneten werden. Vor allem hierzu geeignet ist der Stahl; Schmiede- und Gusseisen hören mit der Entfernung vom Magneten auf, magnetische Wirkungen zu äussern.

Das metallische Eisen wird in zweifacher Form medicinisch verwendet und vom Deutschen Arzneibuch als Ferrum pulveratum und Ferrum reductum aufgeführt.

Ferrum pulveratum, Eisenpulver, Limatura Martis praeparata, soll aus bestem Stabeisen oder Stahldraht hergestellt werden. Zunächst wird daraus mittelst grosser Feilen eine „Eisenfeile“ bereitet, welche in Stahlmörsern zu einem feinen Pulver zerstossen wird. Das medicinisch verwendete Eisenpulver soll nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 98 Theile Eisen enthalten und muss von Blei, Kupfer und Zink frei sein.

Ferrum reductum, Ferrum hydrogenio reductum, reducirtes Eisen, ist ein durch Reduktion von hydratischem Eisenoxyd mittelst Wasserstoffs erhaltenes Eisen, welches sehr fein vertheilt ist und kleine Mengen Eisenoxyduloxyd enthält.

Das hydratische Eisenoxyd (Ferrimonohydroxyd) bereitet man sich durch Fällen einer warmen Ferrichloridlösung (s. später!) mit verdünntem Salmiakgeist:

$$\underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{6\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\begin{array}{l} Fe{=O \atop -OH} \\ \;| \\ Fe{-OH \atop =O} \end{array}}_{\text{Ferrimonohydroxyd}} + \underbrace{6\,NH_4Cl.}_{\text{Ammoniumchlorid.}}$$

Man bringt das Ferrimonohydroxyd in dünner Schicht in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase und erhitzt bis zur Rothgluth (gegen 500°) in einem Strome durch Calciumchlorid getrockneten Wasserstoffgases:

$$\underbrace{Fe_2O_4H_2}_{\text{Ferrimonohydroxyd}} + \underbrace{6\,H}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{2\,Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

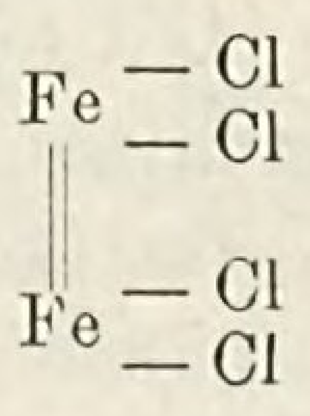
Tritt aus der Röhre kein Wasserdampf mehr aus, so ist die Reduktion beendet, und man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Bleibt

bei der Reduktion die Temperatur unter Rothgluth, so verbrennt das Eisen wieder zu Oxyd, wenn es mit der Luft in Berührung kommt: es ist pyrophorisches Eisen entstanden. Geht man bei der Reduktion weit über 500⁰ hinaus, so sintert das reducirte Eisen zusammen und man erhält dann nicht das vom Arzneibuch verlangte feine Pulver. Die Darstellung des reducirten Eisens erfordert daher grosse Uebung. Man hat auch dafür Sorge zu tragen, dass das zur Reduktion verwendete Wasserstoffgas völlig frei von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff ist, also aus einem schwefel- und arsenfreien Zink hergestellt wird.

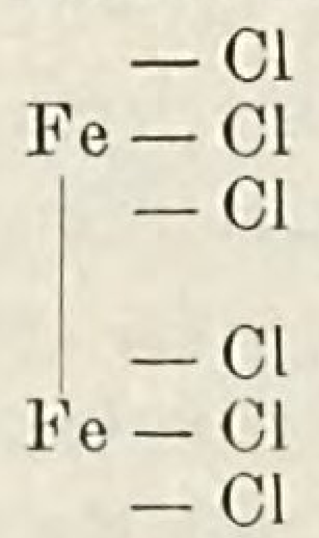
Metallisches Eisen wird von verdünnter Salz-, Schwefel- und Salpetersäure leicht gelöst. Von sehr conc. Salpetersäure wird das Eisen nicht angegriffen.

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen: Eisenoxydul- oder Ferroverbindungen und Eisenoxyd- oder Ferriverbindungen. Im Molekül der Ferroverbindungen sind zwei Atome des vierwerthigen Eisens durch je zwei Werthigkeitseinheiten mit einander verbunden, im Molekül der Ferriverbindungen sind zwei Atome des vierwerthigen Eisens durch je eine Werthigkeitseinheit mit einander verbunden.

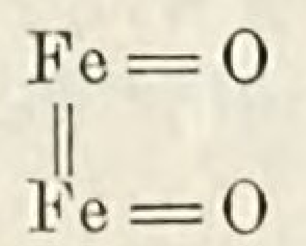
Ferroverbindungen: Ferriverbindungen:



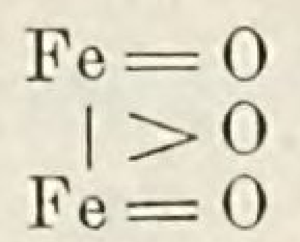
Fe_2Cl_4
Ferrochlorid
(Eisenchlorür)



Fe_2Cl_6
Ferrichlorid
(Eisenchlorid)



Fe_2O_2
Ferrooxyd
(Eisenoxydul)



Fe_2O_3
Ferrioxyd
(Eisenoxyd).

Verbindungen des Eisens mit den Halogenen.

Ferrochlorid. Ferrojodid. Ferrichlorid.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, Ferrum chloratum, Fe_2Cl_4 (meist $FeCl_2$ geschrieben). Beim gelinden Glühen von Eisen in trockenem Chlorwasserstoff oder beim Leiten von Wasserstoff über erhitztes wasserfreies Ferrichlorid:

$$1.\quad \underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff}}$$

$$2.\quad \underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{2\,FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}}$$

bildet sich Ferrochlorid als weisse, blättrig-krystallinische Masse, welche bei Glühhitze schmilzt und unzersetzt sublimirt. Verdampft man die durch Behandeln von Eisen mit wässeriger Salzsäure erhaltene Lösung von Ferrochlorid, so krystallisirt das Salz aus dieser Lösung mit 4 Mol. Wasser in schön grünen, leicht zerfliesslichen Krystallen, die vom Sauerstoff der Luft leicht oxydirt werden. Beim Erhitzen entweicht das Wasser, und es hinterbleibt Ferrochlorid als ein schwach grünliches Pulver.

Ferrojodid, Eisenjodür, Ferrum jodatum, Fe_2J_4 (meist FeJ_2 geschrieben), bildet sich leicht beim Behandeln von in Wasser vertheiltem Eisenpulver mit Jod. Schwaches Erwärmen beschleunigt die Reaktion:

$$\underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod}} = \underbrace{FeJ_2}_{\text{Ferrojodid.}}$$

Die anfänglich braune Flüssigkeit wird schnell entfärbt, und es bleibt eine schwach grünliche Färbung der Ferrojodidlösung bestehen. Dampft man schnell ein, so krystallisirt ein hellgrünes Salz mit 4 Mol. Wasser aus, welches schnell der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterliegt. Diese Zersetzung wird aufgehalten durch Vermischen mit reducirend wirkenden Körpern, wie Milchzucker. Ein solches Gemisch, welches in der Weise bereitet wurde, dass man eine Lösung von bestimmtem Eisenjodürgehalt auf trockenen Milchzucker filtrirte und unter Umrühren im Wasserbade schnell eintrocknete und pulverisirte, war früher unter dem Namen Ferrum jodatum saccharatum officinell.

An Stelle dieses Präparates hat das Deutsche Arzneibuch die Vorschrift für einen Liquor ferri jodati aufgenommen, welcher bei Bedarf, wie folgt, frisch bereitet werden soll: In eine Mischung aus 50 Th. Wasser und 41 Th. Jod wird so viel gepulvertes Eisen nach und nach eingetragen, bis unter fortwährendem Umrühren und, wenn nöthig, unter Abkühlung eine grünliche Lösung entstanden ist, welche in 100 Theilen 50 Theile Eisenjodür enthält.

Ferrichlorid, Eisenchlorid, Ferrum sesquichloratum, Fe_2Cl_6, wird wasserfrei erhalten durch Erhitzen von Eisen in einem Strom trockenen Chlorgases und bildet metallglänzende Blättchen,

welche sehr hygroskopisch sind und sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Sie lassen sich unzersetzt sublimiren. Das an der Luft zerflossene Salz war früher unter dem Namen Oleum Martis per deliquium oder Liquor stypticus Lofi gebräuchlich.

Eine wässerige Lösung des Ferrichlorids mit 10 Proc. Eisengehalt, welche das spec. Gewicht 1,280 bis 1,282 hat, wird von dem Deutschen Arzneibuch als Liquor ferri sesquichlorati aufgeführt.

Zur Darstellung desselben erwärmt man 1 Th. Schmiedeeisen (in Form von Draht oder Nägeln) mit 4 Theilen Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 in einem geräumigen Kolben unter möglichster Vermeidung eines Verlustes so lange, bis eine Einwirkung nicht mehr stattfindet. Die Lösung wird alsdann noch warm auf ein zuvor gewogenes Filter gebracht, der Filterrückstand mit Wasser nachgewaschen, getrocknet und gewogen. Aus dem Unterschied zwischen dem ursprünglich angewendeten Eisen und dem Rückstand kann man die Menge des in Lösung gegangenen Eisens ermitteln. War das verwendete Eisen arsenhaltig, so wird die Lösung noch kleine Mengen Arsenchlorür enthalten. Hat man sich von der Anwesenheit des letzteren überzeugt, so versetzt man die Lösung mit $^1/_{10}$ ihres Volums an Salzsäure und erhitzt entweder über freiem Feuer oder behandelt längere Zeit im Dampfbade, so dass sich das Arsen als Arsenchlorür vollständig verflüchtigen kann.

Hierauf fügt man für je 100 Th. aufgelösten Eisens der Lösung 260 Th. Salzsäure und 135 Th. Salpetersäure hinzu und erhitzt die Mischung in einem Glaskolben oder einer Flasche auf dem Wasserbade, bis sie eine röthlichbraune Farbe angenommen hat und 1 Tropfen, mit Wasser verdünnt, durch Kaliumferricyanidlösung nicht mehr blau gefärbt wird (ein Zeichen, dass kein Oxydulsalz, Eisenchlorür, mehr vorhanden ist). Die Flüssigkeit wird dann in einer gewogenen Porcellanschale auf dem Wasserbade abgedampft, bis das Gewicht des Rückstandes für je 100 Th. darin enthaltenen Eisens 483 Th. beträgt. Der Rückstand ist so oft mit Wasser zu verdünnen und wieder auf 483 Th. einzudampfen, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Ist dieses erreicht, so verdünnt man die Flüssigkeit vor dem Erkalten mit so viel Wasser, dass sie alsdann zehnmal so viel wiegt wie das darin aufgelöste Eisen.

Der chemische Vorgang der Darstellung des Ferrichlorids besteht darin, dass beim Behandeln des Eisens mit Salzsäure zunächst Ferrochlorid gebildet wird:

$$\underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} + \underbrace{2\,H}_{\text{Wasserstoff}},$$

welches bei Gegenwart von Salzsäure durch die Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung oxydirt wird:

$$\underbrace{6\,FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} + \underbrace{6\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3\,Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Das Stickstoffoxyd löst sich in der Eisenlösung mit dunkelbrauner Färbung und kann erst durch längere Zeit andauerndes Erhitzen in Folge der fortschreitenden Oxydation ausgetrieben werden.

Dampft man im Wasserbade 1000 Th. des Liq. ferri sesquichlorati auf 483 Th. ein, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 12 H_2O$ entspricht und als Ferrum sesquichloratum vom Deutschen Arzneibuch bezeichnet wird.

Unter dem Namen Ammonium chloratum ferratum oder Eisensalmiak wird ein inniges Gemisch aus Ammoniumchlorid und Ferrichlorid verstanden. Man erhält den Eisensalmiak als rothgelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser leicht lösliches Pulver, indem man 32 Theile gepulverten Ammoniumchlorids in einer Porcellanschale mit 9 Theilen Eisenchloridlösung von obiger Stärke mischt und unter fortwährendem Umrühren im Dampfbade zur Trockene verdampft. In 100 Theilen des Eisensalmiaks sind 2,5 Theile Eisen enthalten.

Die Ferrichloridlösung, sowie der Eisensalmiak müssen wegen der reducirend wirkenden Lichtstrahlen geschützt vor Licht aufbewahrt werden.

Bringt man Ferrichloridlösung mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd (s. weiter unten!) zusammen, so wird letzteres gelöst, und es entsteht ein basisches Ferrichlorid. Ein solches ist unter dem Namen Liquor ferri oxychlorati im Deutschen Arzneibuch aufgeführt. Man kann dieses Präparat auch durch Dialyse von Ferrichloridlösung erhalten. Der früher auf diesem Wege gewonnene Liquor ferri oxydati dialysati, in welchem man mit Hilfe von Silbernitrat Chlor nicht nachweisen kann, wurde irrthümlicherweise für eine lösliche Modifikation von Ferrihydroxyd gehalten.

Zur Darstellung des Liquor ferri oxychlorati des Arzneibuches verfährt man folgenderweise:

35 Theile Eisenchloridlösung werden mit 160 Theilen Wasser verdünnt, worauf man das Gemisch in eine aus 35 Theilen Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und 320 Theilen Wasser bestehende Mischung unter Umrühren eingiesst. Der entstandene Niederschlag wird vollständig ausgewaschen, abgepresst, mit 3 Theilen Salzsäure (spec. Gew. 1,124) versetzt, nach dreitägigem Stehen bis zur vollständigen Lösung gelinde erwärmt und diese Flüssigkeit durch Wasserzusatz auf das spec. Gew. 1,050 gebracht.

Die Eisenoxychloridlösung bildet eine braunrothe, klare Flüssigkeit, welche in 100 Th. gegen 3,5 Theile Eisen enthält.

Oxyde und Hydroxyde des Eisens.

Ferrooxyd, Eisenoxydul, Fe_2O_2 (meist FeO geschrieben), wird als schwarzes Pulver erhalten beim Glühen von Ferrioxyd im Kohlenoxydgasstrom:

$$\underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Ferrioxyd}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd}} = \underbrace{2\,FeO}_{\text{Ferrooxyd}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Wird das Ferrooxyd an der Luft erhitzt, so geht es zunächst in Ferroferrioxyd über, dann vollends in Ferrioxyd:

$$1.\quad \underbrace{3\,FeO}_{\text{Ferrooxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\overbrace{Fe_3O_4}^{FeO\,.\,Fe_2O_3}}_{\text{Ferroferrioxyd}}$$

$$2.\quad \underbrace{2\,FeO\,.\,Fe_2O_3}_{\text{Ferroferrioxyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{3\,Fe_2O_3}_{\text{Ferrioxyd.}}$$

Ferrohydroxyd, Eisenhydroxydul, Eisenoxydulhydrat, $Fe_2(OH)_4$ (meist $Fe(OH)_2$ geschrieben), entsteht beim Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge als ein flockiger, weisser Niederschlag, welcher durch Einwirkung der Luft schnell oxydirt wird und eine schmutzig-grüne Farbe annimmt:

$$\underbrace{FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{Fe(OH)_2}_{\text{Ferrohydroxyd}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat.}}$$

Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3, findet sich in der Natur in metallisch glänzenden Krystallen als Eisenglanz, in rothen oder stahlgrauen Massen mit faserigem Gefüge als Rotheisenstein oder Blutstein (Lapis haematitis). Das bei der Darstellung der rauchenden Schwefelsäure (s. S. 69) nach dem sog. Nordhäuser Verfahren in den Retorten hinterbleibende unreine Ferrioxyd führt den Namen Caput mortuum oder Colcothar.

Auf künstlichem Wege erhält man das Ferrioxyd ferner durch Erhitzen von Ferrihydroxyd:

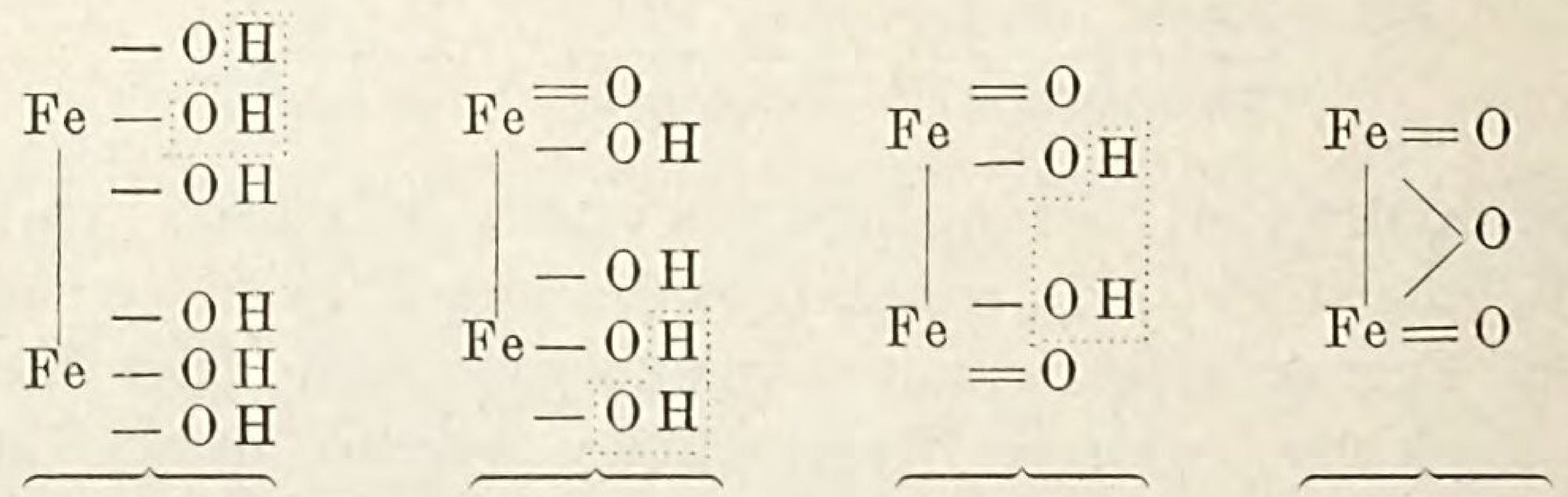
$$\underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydroxyd}} = \underbrace{Fe_2O_3}_{\text{Ferrioxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Es bildet so ein rothbraunes Pulver und wird als Ferrum oxydatum rubrum in den Officinen geführt.

Ferrihydroxyd, Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat, $Fe_2(OH)_6$. Ein Ferrihydroxyd dieser Zusammensetzung wird durch Fällen eines Ferrisalzes mit überschüssigem Ammoniak als rothbrauner Niederschlag erhalten:

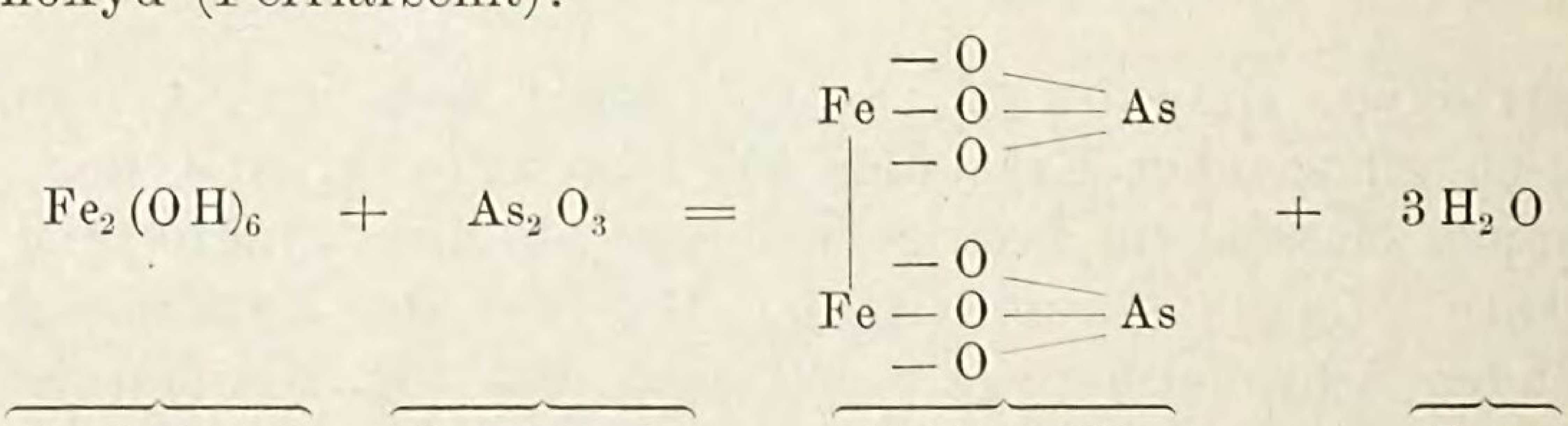
$$\underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{6\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydroxyd}} + \underbrace{6\,NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid.}}$$

Das Ferrihydroxyd löst sich im frisch gefällten, noch feuchten Zustande leicht in verdünnten Säuren. Schon beim Trocknen an der Luft über 25° verliert es Wasser und wird, je mehr der Wassergehalt abnimmt, desto unlöslicher in verdünnten Säuren. Das unter dem Namen Ferrum oxydatum fuscum officinelle Ferrihydroxyd muss unter 25° getrocknet sein, um der Zusammensetzung $Fe_2(OH)_6$ zu entsprechen, verliert aber schon bei der Aufbewahrung nach und nach Wasser und geht in die unlösliche Form über. Beim Erhitzen verliert es sämmtliches Wasser, und Ferrioxyd hinterbleibt:



$Fe_2O_6H_6$ $Fe_2O_5H_4$ $Fe_2O_4H_2$ Fe_2O_3.

Das Ferrihydroxyd der Zusammensetzung $Fe_2(OH)_6$ verbindet sich mit Arsentrioxyd (arseniger Säure) zu unlöslichem, arsenigsaurem Eisenoxyd (Ferriarsenit):



Ferrihydroxyd Arsentrioxyd Ferriarsenit*) Wasser

und wird deshalb als Antidotum (Gegengift) bei Vergiftungen mit arseniger Säure angewendet. Frühere Pharmakopöen verstanden unter Antidotum Arsenici ein frisch gefälltes Ferrihydroxyd, dessen Fällung mit Magnesia aus schwefelsaurer Eisenoxydlösung bewirkt wurde, so dass das sich nebenher bildende Magnesiumsulfat zugleich als Abführmittel wirken konnte.

Darstellung von Antidotum Arsenici. 100 Th. Liquor ferri sulfurici oxydati vom spec. Gew. 1,430 werden mit 250 Th. Wasser verdünnt und dieser Lösung unter Umschütteln und bei Vermeidung einer Erwärmung eine Anreibung von 15 Th. Magnesia usta und 250 Th. Wasser hinzugefügt:

$$\underbrace{Fe_2(SO_4)_3}_{\text{Ferrisulfat}} + \underbrace{3\,MgO}_{\text{Magnesiumoxyd}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydroxyd}} + \underbrace{3\,MgSO_4}_{\text{Magnesiumsulfat.}}$$

*) Die Zusammensetzung des Ferriarsenits ist eine wechselnde und hängt von der Temperatur und der Concentration der zur Fällung benutzten Lösungen ab.

Das frisch gefällte Ferrihydroxyd löst sich bei Gegenwart von Natriumhydroxyd und Zucker in Wasser und bildet ein Ferri-Natrium-Saccharat, den Eisenzucker, Ferrum oxydatum saccharatum.

Darstellung des Eisenzuckers. 30 Th. Ferrichloridlösung (spec. Gew. 1,280) werden mit 150 Th. Wasser verdünnt und unter Umrühren mit einer Lösung von 26 Th. krystallisirten Natriumcarbonats in 150 Th. Wasser versetzt. Anfänglich findet beim Umschütteln eine Wiederauflösung des entstehenden Niederschlags statt. Man wartet daher mit einem neuen Zusatz an Natriumcarbonatlösung, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Erst gegen Ende der Fällung gelingt die Wiederauflösung nicht mehr. Der Niederschlag wird nun durch wiederholte Zugabe von Wasser und Abgiessen der nach dem Absetzen klar überstehenden Flüssigkeit so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende, mit 5 Raumtheilen Wasser verdünnt, durch Silbernitratlösung kaum noch getrübt wird. Alsdann wird derselbe auf einem angefeuchteten Tuche gesammelt und nach dem Abtropfen gelinde ausgedrückt.

Der durch Natriumcarbonat in Ferrichloridlösung entstehende Niederschlag ist Ferrihydroxyd, während Kohlensäure entweicht:

$$\underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{3\,Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydroxyd}} + \underbrace{6\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{3\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Ein Ferricarbonat ist nicht beständig. Der noch feuchte Niederschlag wird mit 50 Th. Zuckerpulver und bis zu 5 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,170) vermischt, die Mischung im Dampfbade bis zur völligen Klärung erwärmt, darauf unter Umrühren zur Trockene verdampft, zu Pulver zerrieben und diesem soviel Zuckerpulver zugemischt, dass das Gesammtgewicht 100 Th. beträgt.

Der Eisenzucker ist ein rothbraunes, süss schmeckendes, in heissem Wasser klar lösliches Pulver, welches in 100 Theilen gegen 2,8 Theile Eisen enthält.

Ferroferrioxyd, Eisenoxyduloxyd, $Fe_3O_4 = (Fe_2O_3 + FeO)$, kommt in der Natur in glänzenden, schwarzen, oktaëdrischen Krystallen oder in körnig-krystallinischen oder derben Massen als Magneteisenstein vor. Auf künstlichem Wege erhält man Ferroferrioxyd beim Leiten von Wasserdampf über glühendes Eisen:

$$\underbrace{3\,Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Fe_3O_4}_{\text{Ferroferrioxyd}} + \underbrace{8\,H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Auch beim Erhitzen des Eisens an der Luft bildet sich Ferroferrioxyd (Eisenhammerschlag), sowie beim Verbrennen von Eisen in reinem Sauerstoffgas.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Ferrosulfid, Einfach-Schwefeleisen, Eisensulfür, Ferrum sulfuratum, FeS, wird als schwere, krystallinische, metallisch glänzende Masse beim Erhitzen äquivalenter Mengen Eisen (Eisenfeile) und Schwefel erhalten und entsteht als schwarzer Niederschlag beim Versetzen von Ferro- oder Ferrisalzlösungen mit Schwefelammon:

$$1.\quad \underbrace{FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{(NH_4)_2S}_{\text{Ammoniumsulfid}} = \underbrace{FeS}_{\text{Ferrosulfid}} + \underbrace{(NH_4)_2SO_4}_{\text{Ammoniumsulfat.}}$$

$$2.\quad \underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{3(NH_4)_2S}_{\text{Ammoniumsulfid}} = \underbrace{2FeS}_{\text{Ferrosulfid}} + \underbrace{6NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{S}_{\text{Schwefel.}}$$

Ferrisulfid, Anderthalbfach-Schwefeleisen, Eisensulfid, Fe_2S_3, entsteht als gelbliche Masse beim Erhitzen eines Gemisches von Ferrosulfid und Schwefel bis zur schwachen Rothgluth.

Ein Schwefeleisen der Zusammensetzung FeS_2, Zweifach-Schwefeleisen, kommt in der Natur in messinggelben, würfelförmigen Krystallen als Schwefelkies oder Eisenkies (Pyrit) vor.

Sauerstoffsalze des Eisens.

Ferrosulfat. Ferro-Ammoniumsulfat. Ferrisulfat. Ferrophosphat. Ferripyrophosphat. Ferrocarbonat.

Ferrosulfat, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum (oxydulatum), $FeSO_4$, krystallisirt mit 7 Molekülen Wasser und kommt in mehrfacher Form in den Handel.

Der rohe Eisenvitriol, Grüner Vitriol, Kupferwasser, Ferrum sulfuricum crudum, Vitriolum Martis, wird im Grossen dargestellt, indem man Eisenabfälle in roher verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung nach dem Klären zur Krystallisation abdampft. In grossem Maassstabe werden aber auch die Eisenkiese zur Darstellung des rohen Eisenvitriols benutzt. Man röstet dieselben in ähnlicher Weise, wie dies beim Alaun mit den Alaunschiefern geschieht. Da Schwefelkiese und Alaunschiefer häufig gemeinsam vorkommen, so ist die Alaunfabrikation meist mit derjenigen des Eisenvitriols verbunden. Die beim Rösten und längeren Liegen an der Luft sich bildenden Sulfate werden mit Wasser ausgelaugt und der beim Eindampfen zunächst auskrystallisirende Eisenvitriol gesammelt.

Derselbe enthält in grösserer oder geringerer Menge schwefelsaure Salze des Kupfers, Zinks, Aluminiums, Magnesiums, Mangans

sowie auch schwefelsaures Eisenoxyd und bildet grosse, grüne, leicht verwitternde Krystalle.

Der rohe Eisenvitriol wird als Desinfektionsmittel, zur Herstellung von Tinte, zu Färbereizwecken u. s. w. verwendet.

Zur Darstellung des reinen krystallisirten Ferrosulfats trägt man 3 Th. englischer Schwefelsäure in 12 Theile destillirten Wassers ein, giesst nach längerem Stehen von dem abgeschiedenen Bleisulfat ab und bringt die verdünnte Schwefelsäure mit 2 Th. Eisendrehspähnen zusammen:

$$\underbrace{Fe}_{\text{Eisen}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Man unterstützt die Einwirkung gegen Ende durch Erwärmen, filtrirt die Lösung noch heiss, vermischt mit etwas verdünnter Schwefelsäure und stellt zur Krystallisation bei Seite. Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Mutterlauge wird eingedampft und von neuem der Krystallisation überlassen. Der Zusatz freier Schwefelsäure zur Lösung beugt der Oxydation durch den Sauerstoff der Luft vor.

Das reine krystallisirte Ferrosulfat bildet bläulichgrüne, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems, welche an trockener Luft verwittern und sich mit einem weissen Pulver bedecken, bei 100^0 getrocknet 6 Moleküle Wasser abgeben und das siebente Molekül erst beim Erhitzen auf 300^0 verlieren. An feuchter Luft geht das Ferrosulfat unter Gelbfärbung in basisches Oxydsalz über. Es schmeckt zusammenziehend und löst sich in 1,8 Th. Wasser mit grünlichblauer Farbe.

An Stelle des grosskrystallisirten Ferrosulfats wird zu medicinischen Zwecken wegen grösserer Haltbarkeit das mit Alkohol niedergeschlagene, kleinkrystallisirte Salz, das Ferrum sulfuricum alcohole praecipitatum, benutzt. Zur Darstellung desselben werden nach dem Deutschen Arzneibuch 2 Th. Eisen mit einer Mischung aus 3 Th. Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser übergossen und die noch warme Lösung, sobald die Gasentwicklung nachgelassen hat, in 4 Theile Weingeist filtrirt, welchen man in kreisender Bewegung hält. Das Krystallmehl wird sofort auf ein Filter gebracht, mit Weingeist nachgewaschen, dann ausgepresst und auf Filtrirpapier zum raschen Trocknen ausgebreitet.

Zur Darstellung des Ferrum sulfuricum siccum, des entwässerten Ferrosulfats, werden 100 Th. des krystallisirten Ferrosulfats in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, bis sie 35 bis 36 Theile an Gewicht verloren haben. Man

erhält so ein weisses, in Wasser langsam, aber ohne Rückstand lösliches Pulver, welches der ungefähren Zusammensetzung $Fe SO_4 + H_2O$ entspricht.

Ferro-Ammoniumsulfat, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium, Ferrum sulfuricum ammoniatum, $Fe SO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + 6 H_2O$, erhält man durch Auflösen von 10 Th. reinen Ferrosulfats und 4,8 Th. Ammoniumsulfats in 20 Th. heissen Wassers, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, Filtriren der Lösung und Erkaltenlassen. Es scheiden sich blassgrüne, luftbeständige, monokline Krystalle aus, welche in der vierfachen Menge kalten Wassers löslich sind.

Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, Ferrum sulfuricum oxydatum, $Fe_2(SO_4)_3$. In festem Zustand bildet das Ferrisulfat eine schnell Feuchtigkeit anziehende, zu einem röthlichgelben Sirup zerfliessende, krystallinische Masse. In wässeriger Lösung war es früher unter der Bezeichnung Liquor ferri sulfurici oxydati gebräuchlich.

Darstellung des Liq. ferri sulfurici oxydati Ph. G. II. Man löst unter Erwärmen 100 Th. reinen Ferrosulfats in 100 Th. destillirten Wassers und 17,5 Th. reiner concentrirter Schwefelsäure, erhitzt in einem Sandbade die Flüssigkeit bis zum Sieden und trägt nach und nach 32 Th. reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) ein:

$$\underbrace{6 FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{3 H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{2 HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{3 Fe_2(SO_4)_3}_{\text{Ferrisulfat}} + \underbrace{2 NO}_{\text{Stickstoffoxyd}} + \underbrace{4 H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine braunschwarze Färbung an, da das Stickstoffoxyd mit noch unverändertem Ferrosulfat eine Verbindung eingeht, welche dann plötzlich, nachdem die Gesammtmenge der zur Oxydation nothwendigen Salpetersäuremenge hinzugefügt ist, unter Aufschäumen und Ausstossung rother Dämpfe zerlegt wird. Man dampft die Flüssigkeit hierauf bis zu einem dicken Sirup ein und verdünnt mit soviel Wasser, dass das specifische Gewicht der Lösung 1,428 bis 1,430 beträgt. Eine solche Lösung enthält 10 Proc. Eisen.

Ferrophosphat, phosphorsaures Eisenoxydul, Ferrum phosphoricum oxydulatum, $Fe_3(PO_4)_2 + 8 H_2O$, entsteht als anfangs weisses, durch Oxydation aber schnell bläulich sich färbendes Pulver bei der Fällung einer Eisenoxydulsalzlösung mit Natriumphosphat:

$$\underbrace{3 FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{2 Na_2HPO_4}_{\text{Dinatriumphosphat}} = \underbrace{Fe_3(PO_4)_2}_{\text{Ferrophosphat}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{2 NaHSO_4}_{\text{Natriumdisulfat.}}$$

Ferriphosphat, phosphorsaures Eisenoxyd, $Fe_2(PO_4)_2$, entsteht als weisser, wasserhaltiger Niederschlag durch Fällen einer Ferrichloridlösung mit Dinatriumphosphatlösung.

Ferripyrophosphat, pyrophosphorsaures Eisenoxyd, Ferrum pyrophosphoricum, $Fe_4(P_2O_7)_3$, wird durch Fällen von Ferrichlorid mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat als ein weisses Pulver erhalten. Dasselbe ist nicht löslich in Wasser, leicht aber in einem Ueberschuss von Natriumpyrophosphat und bildet damit ein Doppelsalz der Zusammensetzung $Fe_4(P_2O_7)_3 . 2 Na_4P_2O_7$, welches zur Herstellung von mit Kohlensäure gesättigtem, pyrophosphorsaurem Eisenwasser benutzt wird.

Ferrocarbonat, kohlensaures Eisenoxydul, $FeCO_3$, kommt in der Natur in gelben bis gelbbraunen Krystallen als Spatheisenstein, in unreinem Zustande als Sphärosiderit vor. In natürlichen Eisenwässern wird es durch die freie Kohlensäure in Lösung gehalten. Da das auf künstlichem Wege dargestellte kohlensaure Eisenoxydul alsbald unter Abgabe von Kohlensäure zerlegt wird, versetzt man es, um es haltbarer zu machen, mit Zucker. Ein solches medicinisch verwendetes, zuckerhaltiges kohlensaures Eisenoxydul ist das Ferrum carbonicum saccharatum des Arzneibuches.

Darstellung des Ferrum carbonicum saccharatum. Man löst 5 Th. Ferrosulfat in 20 Th. siedenden Wassers, filtrirt in eine geräumige Flasche, in welcher eine klare Lösung von 3,5 Th. Natriumbicarbonat in 50 Th. lauwarmen Wassers enthalten ist, und mischt vorsichtig den Inhalt der Flasche:

$$\underbrace{FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{2NaHCO_3}_{\text{Natriumbicarbonat}} = \underbrace{FeCO_3}_{\text{Ferrocarbonat}} + \underbrace{Na_2SO_4}_{\text{Natriumsulfat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man sucht möglichst zu verhindern, dass der Sauerstoff der Luft auf das gefällte Ferrocarbonat einwirkt, da zufolge einer leicht vor sich gehenden Oxydation des letzteren unter Abspaltung von Kohlensäure Ferrihydroxyd gebildet wird:

$$\underbrace{2FeCO_3}_{\text{Ferrocarbonat}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Fe_2(OH)_6}_{\text{Ferrihydroxyd}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Zu dem Zwecke verwendet man zur Fällung eine lauwarme Natriumbicarbonatlösung, da die sich abspaltende Kohlensäure die letzten Luftblasen austreibt, und wäscht ferner den Niederschlag mit heissem, also luftfreiem Wasser aus. Man füllt die den Niederschlag enthaltende Flasche mit heissem Wasser, verschliesst lose und stellt bei Seite. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit Hilfe eines Hebers abgezogen und die Flasche wiederum mit heissem Wasser gefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt dieses so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitrat kaum noch getrübt wird. Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porcellanschale, welche 1 Th. fein gepulverten Milchzuckers enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockene, zerreibt sie zu Pulver und mischt demselben noch so viel gut ausgetrocknetes Zuckerpulver hinzu, dass das Gewicht 10 Th. beträgt.

Das solcherweise hergestellte zuckerhaltige Ferrocarbonat bildet ein grünlichgraues, süss und schwach nach Eisen schmeckendes Pulver, das in 100 Th. 9,5 bis 10 Th. Eisen enthält und von Salzsäure unter reichlicher Kohlensäureentwicklung gelöst wird.

Nachweis der Eisenverbindungen.

Alle Eisenverbindungen geben, mit Soda vor dem Löthrohr auf Kohle in der Reduktionsflamme heftig geglüht, schwarzes, pulvriges Eisen, das sich durch sein magnetisches Verhalten kennzeichnet.

Schwefelammon fällt die Ferro-, sowie auch die Ferrisalze schwarz (Ferrosulfid), welcher Niederschlag von verdünnten Mineralsäuren leicht gelöst wird.

Kaliumsulfocyanid (Rhodankalium) bewirkt in Ferrosalzlösungen keine Veränderung, während Ferrisalze blutroth gefärbt werden.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) ruft in Ferrosalzlösungen einen weissen, sich schnell bläuenden Niederschlag hervor, während in Ferrisalzlösungen sofort ein tiefblauer Niederschlag (von Berlinerblau) entsteht.

Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz) bewirkt im Gegensatz zu vorstehendem Reagenz in Ferrosalzlösungen eine tiefblaue Fällung (von Turnbull's Blau), in Ferrisalzlösungen wird eine braune Färbung, aber kein Niederschlag hervorgerufen.

Gerbsäure veranlasst in reinen Ferrosalzlösungen keine Färbung, in Ferrisalzlösungen einen blauschwarzen Niederschlag (von gerbsaurem Eisenoxyd).

Mangan.

Manganum. Mn = 55.

Vier- und sechswerthig.

Die wichtigste Verbindung des Mangans, der Braunstein, ist seit langer Zeit bekannt und 1774 von Scheele als eigenthümliches Mineral beschrieben. Das Mangan selbst wurde später von Gahn zuerst metallisch abgeschieden.

Vorkommen. Das Mangan kommt in gebundenem Zustand in der Natur namentlich als Begleiter des Eisens in vielen Erzen vor. Das wichtigste Manganerz ist der Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2. Ferner sind noch zu nennen der Hausmannit, Mn_3O_4, der Manganspath, $MnCO_3$ und die Manganblende, MnS.

Gewinnung und Eigenschaften. Die Reduktion des Mangans

kann aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Kohle bei sehr hoher Temperatur bewirkt werden. Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, hartes und sprödes, grauweisses Metall vom spec. Gew. 7,2.

Verbindungen. Das Mangan bildet, wie das Eisen, zwei Reihen Salze, die Mangano- und die Manganisalze. Beide leiten sich vom vierwerthigen Mangan ab; in ersteren sind 2 Atome Mangan im Molekül vorhanden, die mit je 2 Werthigkeitseinheiten unter sich verbunden sind, in den Manganiverbindungen ebenfalls 2 Atome Mangan, aber nur mit je einer Werthigkeitseinheit unter einander verbunden. Man pflegt die Formeln für die Mangansalze jedoch zu halbiren und schreibt $Mn\,Cl_2$ u. s. w. Von den Verbindungen des Mangans ist die wichtigste der Braunstein (Mangansuperoxyd), welcher zur Gewinnung von Chlor, sowie zur Darstellung des medicinisch, wie technisch benutzten übermangansauren Kaliums in Anwendung kommt.

Oxyde und Hydroxyde des Mangans und deren Abkömmlinge.

Mangansuperoxyd. Mangansuperoxydhydrat. Kaliummanganat. Kaliumpermanganat.

Mangansuperoxyd, Braunstein, Pyrolusit, Manganum hyperoxydatum, $Mn\,O_2$. Der Braunstein findet sich in grösseren Lagern in Thüringen, am Harz, an der Lahn, im Erzgebirge, in Mähren, Spanien u. s. w. und bildet schwere, krystallinische oder derbe, schwarze bis schwarzgraue, metallisch glänzende Massen.

Der Braunstein giebt beim Erhitzen Sauerstoff ab und geht in Mangano-Manganioxyd über:

$$\underbrace{3\,Mn\,O_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} = \underbrace{Mn_3\,O_4}_{\substack{\text{Mangano-Manganioxyd} \\ \text{(Manganoxyduloxyd)}}} + \underbrace{2\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Auch beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird Sauerstoff entwickelt:

$$\underbrace{Mn\,O_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{H_2\,S\,O_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Mn\,S\,O_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Chlorwasserstoffsäure, mit Braunstein behandelt, giebt Mangantetrachlorid, welches beim Erwärmen unter Entbindung von Chlor zerlegt wird:

$$\underbrace{Mn\,O_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{4\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \overbrace{\underbrace{Mn\,Cl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}}}^{Mn\,Cl_4} + \underbrace{2\,H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern je nach seiner Herkunft und der Sorgfalt bei seiner bergmännischen Gewinnung von verschiedenem Procentgehalt. Ein 80 Proc. Mangansuperoxyd haltender Braunstein wird für eine hinreichend gute Handelssorte erachtet. Man kann den Mangansuperoxydgehalt auf verschiedene Weise bestimmen.

1. Man übergiesst eine bestimmte Menge Braunstein mit Salzsäure, erwärmt so lange, bis das sich entwickelnde Chlor vollständig ausgetrieben ist und leitet dieses in eine wässerige Lösung von jodsäurefreiem Kaliumjodid. Das sich ausscheidende Jod wird mit Natriumthiosulfatlösung gemessen (titrirt) und hieraus der Mangansuperoxydgehalt berechnet. Die hierbei stattfindenden chemischen Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

a) $$\underbrace{Mn\,O_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{4\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Mn\,Cl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{2\,H_2\,O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}}$$

b) $$\underbrace{2\,K\,J}_{\text{Kaliumjodid}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{2\,K\,Cl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod}}$$

c) $$\underbrace{2\,Na_2\,S_2\,O_3}_{\text{Natriumthiosulfat}} + \underbrace{2\,J}_{\text{Jod}} = \underbrace{2\,Na\,J}_{\text{Natriumjodid}} + \underbrace{Na_2\,S_4\,O_6}_{\text{tetrathionsaures Natrium.}}$$

Kennt man den Gehalt der Natriumthiosulfatlösung, so findet man durch Rechnung den Gehalt an Mangansuperoxyd, indem zufolge vorstehender Reaktionen 2 Gewichtstheile krystallisirten Natriumthiosulfats ($Na_2\,S_2\,O_3 + 5\,H_2O$) 1 Gewichtstheil Mangansuperoxyd entsprechen.

2. Man lässt auf Mangansuperoxyd verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure einwirken. Der bei Gegenwart der letzteren schon durch verdünnte Schwefelsäure aus dem Mangansuperoxyd entbundene Sauerstoff wirkt oxydirend auf die Oxalsäure ein, indem Kohlensäure nebst Wasser gebildet werden:

a) $$\underbrace{Mn\,O_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{H_2\,S\,O_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{Mn\,S\,O_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

b) $$\underbrace{\begin{array}{l} C\begin{array}{l}=O\\-O\,H\end{array}\\ \;| \\ C\begin{array}{l}=O\\-O\,H\end{array}\end{array}}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{2\,C\,O_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Zur Ausführung dieser Methode wägt man etwa 1 g fein gepulverten Braunstein ab, versetzt mit einem Ueberschuss an Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt und sodann mit Schwefelsäure. Nach beendigter Reaktion bestimmt man die Menge unzersetzter Oxalsäure (durch Titriren mit Kaliumpermanganat [siehe später]) und berechnet aus der Differenz zwischen dieser und der angewandten Menge Oxalsäure den Gehalt des Braunsteins an Mangansuperoxyd.

Man kann auch den durch Entweichen der Kohlensäure entstehenden Gewichtsverlust der Reaktionsflüssigkeit bestimmen und hieraus den Mangansuperoxydgehalt berechnen. Nach obigen Gleichungen entsprechen

$$\underbrace{2\,CO_2}_{\text{88 Gewichtstheile Kohlendioxyd}} = \underbrace{MnO_2}_{\text{87 Gewichtstheile Mangansuperoxyd.}}$$

Der in den Chlorkalkfabriken zur Chlordarstellung verwendete Braunstein kann „regenerirt" werden, indem man in die gebildete Manganchlorürlösung nach dem Vermischen mit überschüssiger Kalkmilch Luft einpresst. Es entsteht hierbei ein weisser Niederschlag der Zusammensetzung $CaMnO_3$, welcher mit Salzsäure behandelt sich wie ein Gemenge von $MnO_2 + CaO$ verhält, also Chlor von neuem entwickelt.

Mangansuperoxydhydrat, $Mn\begin{matrix}=O\\-OH\\-OH\end{matrix}$, entsteht als brauner Niederschlag von wechselndem Wassergehalt beim Fällen einer Manganchlorürlösung mit Natriumhypochloritlösung:

$$\underbrace{MnCl_2}_{\text{Manganchlorür}} + \underbrace{2\,NaOCl}_{\text{Natriumhypochlorit}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{MnO(OH)_2}_{\text{Mangansuperoxydhydrat}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natriumchlorid}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Von einem sechswerthigen Mangan sind ferner Sauerstoff-, bez. Hydroxydverbindungen bekannt, zwar nicht im freien Zustande, wohl aber in Verbindung mit Metallen. Diese Verbindungen sind als Salze einer Mangansäure, bez. Uebermangansäure aufzufassen und leiten sich von folgenden Hydroxyden ab:

H_2MnO_4, Mangansäure,

$H_2Mn_2O_8$, Uebermangansäure.

Kaliummanganat, mangansaures Kalium, Kalium manganicum, $K_2MnO_4 = Mn\begin{matrix}=O\\=O\\-OK\\-OK\end{matrix}$. Die Beobachtung, dass beim Schmelzen

von Braunstein mit Salpeter eigenthümliche Farbenerscheinungen auftreten und wasserlösliche Körper erzielt werden, reicht bis in das 17. Jahrhundert zurück. Scheele bezeichnete die solcherart erhaltene Manganschmelze dieser Farbenerscheinungen wegen als Chamäleon minerale. Heute wird unter dem Namen Chamäleon das aus der Manganschmelze sich bildende übermangansaure Kalium verstanden.

Zur Darstellung des Kaliummanganats mischt man 100 Th. trockenen Kaliumhydroxyds, 80 Th. Braunstein und 70 Th. Kaliumchlorat, feuchtet mit 25 Th. Wasser an, trocknet ein und glüht unter öfterem Umrühren in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth so lange, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser mit dunkelgrüner Farbe löst:

$$\underbrace{3\,MnO_2}_{\text{Mangansuperoxyd}} + \underbrace{6\,KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{KClO_3}_{\text{Kaliumchlorat}} = \underbrace{3\,K_2MnO_4}_{\text{Kaliummanganat}} + \underbrace{KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man giesst die Masse auf eine Eisenplatte, zerkleinert nach dem Erkalten und zieht mit Wasser aus. Die durch Glaswolle oder Asbest filtrirte Lösung wird unter Vermeidung von Luftzutritt im Vakuum schnell eingedunstet, worauf sich das Kaliummanganat in dunkelgrünen, rhombischen Krystallen abscheidet. Lässt man die wässerige Lösung mit Luft in Berührung, so geht die Farbe nach und nach in Blau, Violett und schliesslich Roth über, indem übermangansaures Kalium entsteht.

Kaliumpermanganat, übermangansaures Kalium, Kalium hypermanganicum, $K_2Mn_2O_8$. Die nach vorstehendem Verfahren gewonnene Kaliummanganatschmelze wird zwecks Ueberführung in Kaliumpermanganat in der doppelten Menge heissen Wassers gelöst und in die Lösung so lange Kohlensäureanhydrid geleitet, bis die über dem entstehenden Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat befindliche Flüssigkeit eine rein rothviolette Farbe angenommen hat:

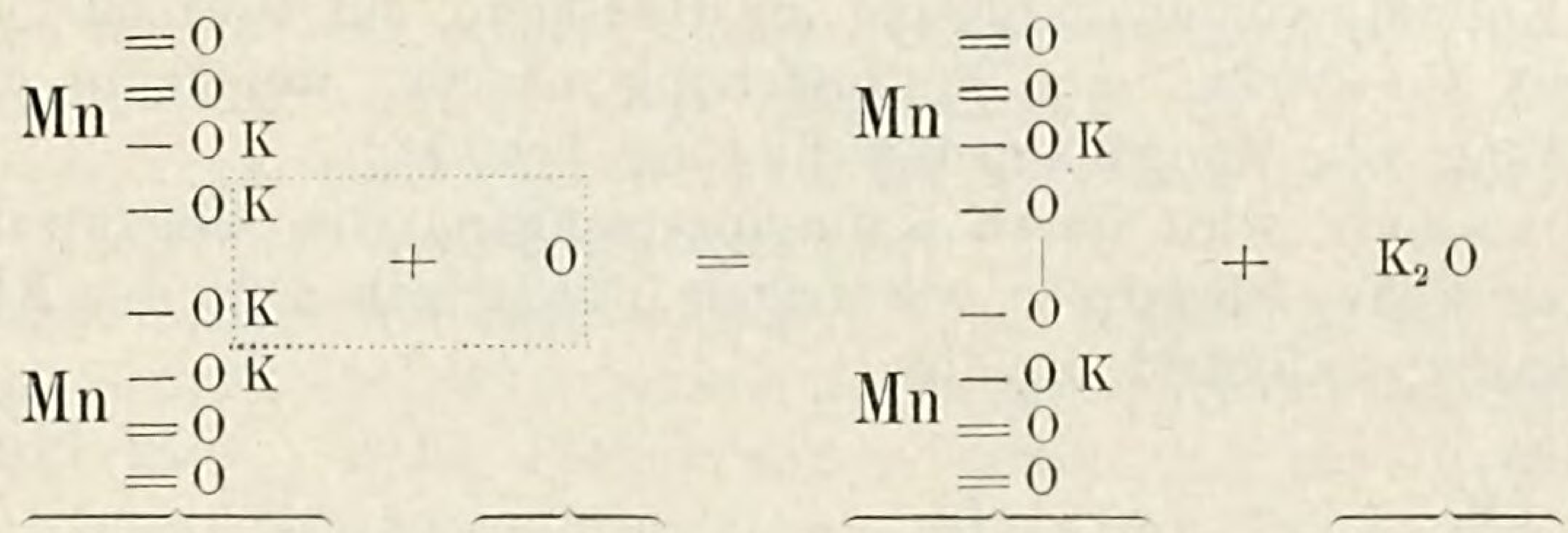
$$\underbrace{3\,K_2MnO_4}_{\text{Kaliummanganat}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kaliumpermanganat}} + \underbrace{MnO(OH)_2}_{\text{Mangansuperoxydhydrat}} + \underbrace{2\,K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat.}}$$

Schon längere Zeit andauerndes Kochen der Kaliummanganatlösung genügt, um eine Ueberführung in das Permanganat zu bewirken:

$$\underbrace{3\,K_2MnO_4}_{\text{Kaliummanganat}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kaliumpermanganat}} + \underbrace{MnO(OH)_2}_{\text{Mangansuperoxydhydrat}} + \underbrace{4\,KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd.}}$$

Auch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlor, Brom veranlassen eine Ueberführung des mangansauren in das übermangansaure Salz. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft.

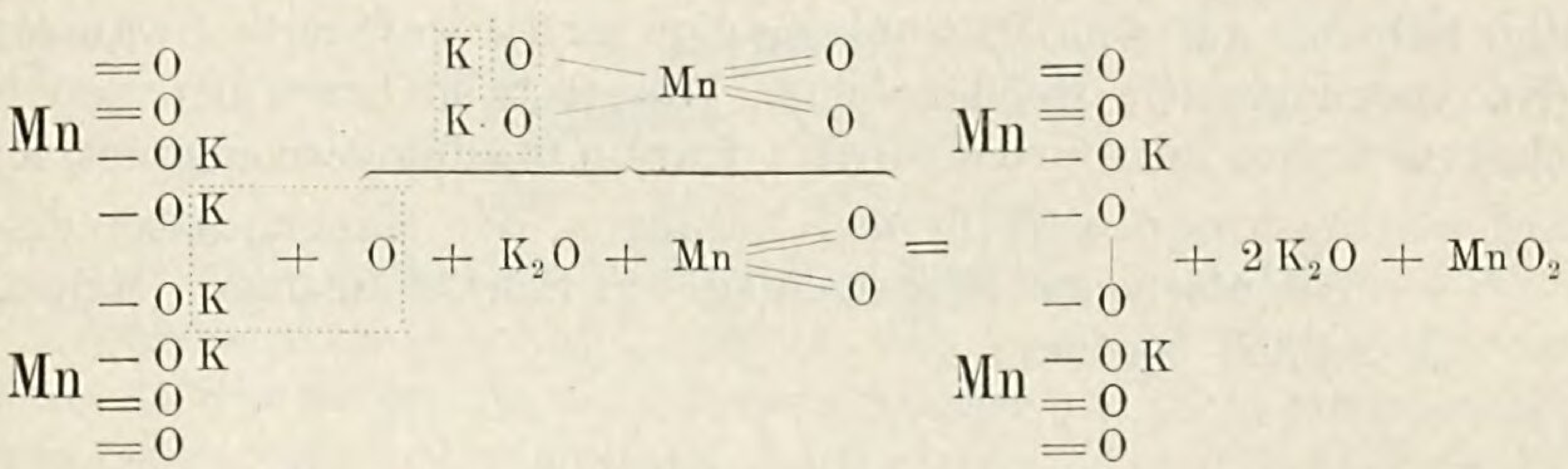
Die Ueberführung des Manganats in das Permanganat ist die Folge eines Oxydationsprocesses, der sich durch folgendes Bild veranschaulichen lässt:



2 Mol. Kaliummanganat — Sauerstoff — 1 Mol. Kaliumpermanganat — Kaliumoxyd.

Zufolge obiger Gleichungen verläuft dieser Oxydationsprocess aber neben einem Reduktionsprocess, indem ein Theil des Manganats eine Reduktion zu Mangansuperoxydhydrat erleidet. Die Umwandlung des Manganats in Permanganat durch blosses Kochen in wässeriger Lösung lässt sich schematisch, wie folgt, ausdrücken:

1.



2. $$2\,K_2O + MnO_2 + 3\,H_2O = 4\,KOH + Mn\begin{array}{l}=O\\-OH\\-OH\end{array}.$$

Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid, welches das sich abspaltende Kaliumhydroxyd bindet, wird die Reaktion beschleunigt.

Das Kaliumpermanganat krystallisirt in metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen, welche sich in 16 Th. Wasser von 15^0 und in 3 Th. siedenden Wassers mit stark violett-rother Farbe lösen. Das Kaliumpermanganat giebt in Berührung mit anderen, besonders organischen Körpern, leicht einen Theil seines Sauerstoffs ab und ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel. Bringt man leicht oxydirbare Körper, wie Alkohol, Aldehyd u. s. w. damit in

Berührung, so findet zuweilen Entzündung statt. Durch Zusammenreiben des trockenen Salzes mit Schwefel, Jod u. s. w. entstehen heftige Explosionen. Organische Stoffe bewirken eine schnelle Zerlegung des Kaliumpermanganats, entfärben die Lösung, besonders leicht in der Wärme, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Bei Gegenwart von Mineralsäure (Schwefelsäure) wird die Abscheidung des letzteren vermieden. Bringt man eine Kaliumpermanganatlösung an die Hände, auf Holz oder Papier, so ruft sie darauf eine Braunfärbung hervor, welche in der Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat besteht.

Oxalsäure wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart verdünnter Schwefelsäure in wässeriger Lösung schon in der Kälte zu Kohlensäureanhydrid oxydirt:

$$\underbrace{5\left\{\begin{array}{l} C{=O \atop -OH} \\ | \\ C{=O \atop -OH} \end{array}\right.}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kalium-permanganat}} + \underbrace{4H_2SO_4}_{\text{Schwefel-säure}} = \underbrace{2MnSO_4}_{\text{Mangano-sulfat}} + \underbrace{2KHSO_4}_{\text{Kalium-disulfat}} + \underbrace{8H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{10CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Nachweis der Manganverbindungen.

Alle Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine grün gefärbte Schmelze (Kaliummanganat), welche sich in Wasser beim Erwärmen und bei einigem Stehen mit rothvioletter Farbe (Kaliumpermanganat) löst.

Schwefelammon ruft in den Lösungen der Manganosalze einen fleischfarbenen Niederschlag von Schwefelmangan (Mangansulfür) hervor.

Nickel.

Niccolum. Ni = 58,7.

Zwei- und vierwerthig.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als Element erkannt.

Vorkommen. In kleiner Menge findet sich das Nickel in Meteorsteinen, auf der Erde hauptsächlich in Verbindung mit Arsen und Schwefel. Es kommt meist in Begleitung von Kobalt vor. Die wichtigsten Nickelerze sind der Kupfernickel, NiAs und der Nickelglanz, $NiAs_2 . NiS_2$.

Gewinnung. Die Gewinnung des Nickels fällt mit derjenigen des Kobalts zusammen. Es werden die Nickelerze (Kupfernickel

oder Nickelglanz) bez. die Kobalterze (Speiskobalt) zunächst wiederholt geröstet, wobei sich Schwefel grösstentheils als schweflige Säure, Arsen als Arsentrioxyd verflüchtigen. Der Rückstand wird mit Salzsäure ausgekocht, die Lösung mit Salpetersäure oxydirt und das Eisen unter vorsichtigem Zusatz von Calciumcarbonat oder Natriumcarbonat ausgefällt. Das wieder sauer gemachte Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoff, wodurch Kupfer und Wismut abgeschieden werden, verjagt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen und fällt durch vorsichtigen Zusatz von Chlorkalklösung das Kobalt als Kobaltoxyd aus, während aus dem Filtrate das Nickel durch Sodalösung niedergeschlagen wird.

Eigenschaften und Verbindungen. Das Nickel ist ein weisses, stark glänzendes, magnetisches Metall, welches sich an der Luft unverändert hält. — Das Nickel findet Verwendung zur Herstellung verschiedener Legirungen (Neusilber, Alfénide, Christofle), von Münzen, zum Vernickeln eiserner oder anderer metallener Geräthschaften, um sie vor der Einwirkung der Luft zu schützen u. s. w.

Die Nickelsalze, in welchen das Nickel zwei- und vierwerthig auftritt, sind meist grün gefärbt und giftig.

Kobalt.

Cobaltum. Co = 58,7.

Zwei- und vierwerthig.

Das Kobalt wurde 1735 von Brandt in Stockholm als Element erkannt.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich meist in Begleitung von Nickel in der Natur. In sehr kleiner Menge kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Die wichtigsten Kobalterze sind der Speiskobalt, $CoAs_2$, und der Glanzkobalt, $CoAs_2 + CoS_2$.

Gewinnung s. Nickel!

Eigenschaften. Das Kobalt ist ein weisses, glänzendes Metall mit einem schwach röthlichen Schein. Es ist magnetisch und wird von der Luft wenig verändert. Wird es an der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Die Salze des Kobalts sind meist roth, violett oder blau gefärbt.

Von den Salzen wird das salpetersaure Kobaltoxydul (Kobaltonitrat), $Co(NO_3)_2 + 6\,H_2O$, welches in rothen, zerfliesslichen Prismen krystallisirt, in wässeriger Lösung als Löthrohrreagenz benutzt. Die wasserfreien Kobaltsalze sind blau gefärbt. Lässt man Schriftzüge, welche mit einer Lösung von Kobaltchlorür ($CoCl_2 + 6\,H_2O$) her-

gestellt sind, auf dem Papier eintrocknen, so bemerkt man keine Färbung; wird das Papier jedoch erwärmt, so erscheinen in Folge des Verdampfens von Wasser die Schriftzüge mit blauer Farbe (sympathetische Tinte).

Die Verbindung des Kobalts mit Kieselsäure, das Kobaltosilicat, bildet in Vereinigung mit Kaliumsilicat die unter der Bezeichnung Smalte bekannte blaue Farbe, welche gewöhnlich durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Glasmasse bereitet wird. Unter dem Namen Kobaltultramarin oder Thénard's Blau wird ein als Malerfarbe benutzter Körper verstanden, welcher durch Fällen einer Lösung von Alaun und Kobaltonitrat mit Soda und Glühen des mit Wasser gewaschenen Niederschlages bereitet wird. Kobaltultramarin ist eine Kobaltaluminiumverbindung. Erhitzt man Zinkoxyd mit Kobaltsalzen, so erhält man eine mit den Namen Rinmann's Grün oder Kobaltgrün oder grüner Zinnober bezeichnete Verbindung.

Chrom.

Chromium. $Cr = 52{,}5$.

Zwei-, vier- und sechswerthig.

Das Chrom wurde von Vauquelin im Jahre 1797 aus dem Rothbleierz als eigenthümliches Metall abgeschieden.

Vorkommen. Das Chrom findet sich gediegen nicht in der Natur. Das wichtigste Chrommineral ist der Chromeisenstein, $Fe\,Cr_2\,O_4 = (Fe\,O + Cr_2\,O_3)$, welcher besonders im Ural, aber auch in Norwegen, Pennsylvanien und Neu-Caledonien vorkommt. Seltenere Chromerze sind das Rothbleierz, $Pb\,Cr\,O_4$ und der Chromocker, $Cr_2\,O_3$.

Gewinnung. Ein Gemisch von Chromchlorid, Natrium- und Kaliumchlorid wird mit metallischem Zink starker Glühhitze unterworfen. Die Reduktion von Chromoxyd mittels Kohle lässt sich nur bei stärkster Weissgluth bewirken.

Eigenschaften. Das Chrom bildet ein graues, krystallinisches, sehr schwer schmelzbares Metall vom spec. Gew. 6,8. Es läuft beim Erhitzen an, wird aber erst im Sauerstoffgas bei hoher Temperatur oxydirt. Von Salzäure wird es unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst, desgleichen von verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure wirkt selbst in heissem, concentrirtem Zustande nicht auf das Chrom ein.

Mit dem Chlor vereinigt sich Chrom zu zwei verschiedenen

Verbindungen, dem Chromchlorür (Chromochlorid), $Cr\,Cl_2$, und dem Chromchlorid (Chromichlorid),

$$Cr_2\,Cl_6 = \begin{array}{l} Cr \equiv Cl_3 \\ \,| \\ Cr \equiv Cl_3 \end{array}.$$

Mit dem Sauerstoff vereinigt sich das Chrom zu folgenden Verbindungen:

$$Cr\,O \text{ oder } \overset{II}{Cr} = O \quad \text{(Chromoxydul, Chromooxyd)}$$

$$Cr_2\,O_3 \text{ oder } \begin{array}{l} \overset{IV}{Cr} = O \\ \,| \;> O \\ Cr = O \end{array} \quad \text{(Chromoxyd, Chromioxyd)}$$

$$Cr\,O_3 \text{ oder } \begin{array}{l} {}^{VI}{=}\,O \\ Cr = O \\ = O \end{array} \quad \text{(Chromsäureanhydrid)}$$

$$Cr_2\,O_7 \text{ oder } \begin{array}{l} {}^{VI}{=}\,O \\ Cr = O \\ \,|\quad - O \\ \,|\qquad\quad > O \\ \,|\quad - O \\ Cr = O \\ = O \end{array} \quad \text{(Ueberchromsäureanhydrid)?}$$

Von diesen Verbindungen beanspruchen das Chromsäureanhydrid und die von demselben sich ableitenden chromsauren Salze vorwiegend Berücksichtigung; von letzteren besonders das

Kaliumchromat, $K_2CrO_4 = Cr\begin{array}{l} = O \\ = O \\ - O\,K \\ - O\,K \end{array}$ und

Kaliumdichromat, $K_2\,Cr_2\,O_7$, welches durch Abspaltung von Alkali auf Zusatz von Mineralsäure aus dem ersteren (dem neutralen Chromat) gebildet wird:

$$\underbrace{\begin{array}{l} Cr\begin{array}{l} = O \\ = O \\ - O\,K \\ - O\,K \end{array} \\ Cr\begin{array}{l} - O\,K \\ - O\,K \\ - O \\ - O \end{array} \end{array}}_{\text{2 Mol. Kaliumchromat}} = \underbrace{\begin{array}{l} Cr\begin{array}{l} = O \\ = O \\ - O\,K \end{array} \\ \quad > O \\ Cr\begin{array}{l} - O\,K \\ = O \\ = O \end{array} \end{array}}_{\text{1 Mol. Kaliumdichromat}} + \underbrace{K_2\,O}_{\text{Kaliumoxyd.}}$$

Kaliumdichromat, doppelt chromsaures Kalium, saures chromsaures Kalium, Kalium bichromicum, Kalium chro-

micum rubrum, $K_2Cr_2O_7$, wird aus dem Chromeisenstein im Grossen dargestellt.

Ein Gemisch von fein gepulvertem Chromeisenstein, Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat wird geglüht, die Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lösung unter Hinzufügung von Salpetersäure zur Krystallisation eingedampft. Man kann auch den Chromeisenstein, nachdem er zunächst für sich geglüht und fein gepulvert ist, mit Aetzkalk und Kaliumcarbonat gemischt in Flammöfen unter häufigerem Umrühren bis zur Rothgluth erhitzen und die Schmelze mit Wasser ausziehen. Aus der Lösung, welche neben Kaliumchromat auch Calciumchromat enthält, wird letzteres durch Hinzufügung von Kaliumsulfat oder Kaliumcarbonat umgesetzt, wobei in ersterem Falle Calciumsulfat (Gyps), in letzterem Calciumcarbonat sich abscheidet. Zum Filtrat fügt man die berechnete Menge Salpetersäure oder Schwefelsäure zur Ueberführung des Chromats in das Dichromat und dampft zur Krystallisation ein.

Das Kaliumdichromat bildet grosse, dunkel orangerothe, wasserfreie, luftbeständige, triklinische Tafeln oder Säulen, welche ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen und erst bei Weissgluth in Kaliumchromat, Chromioxyd und Sauerstoff zersetzt werden:

$$\underbrace{2\,K_2Cr_2O_7}_{\text{Kaliumdichromat}} = \underbrace{2\,K_2CrO_4}_{\text{Kaliumchromat}} + \underbrace{Cr_2O_3}_{\text{Chromioxyd}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff.}}$$

Das Kaliumdichromat löst sich in 10 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, bei 100^0 in $1\,^1/_4$ Th. Wasser.

Durch Reduktionsmittel (Schwefelwasserstoff, organische Körper, wie Alkohol u. s. w.) wird es in Chromoxyd, bez. Chromisalz übergeführt. Säuert man eine verdünnte wässerige Lösung von Kaliumdichromat mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt einige Tropfen Alkohol hinzu und erwärmt, so geht die gelbrothe Farbe der Lösung nach und nach in ein schönes Grün über, während sich ein erfrischender Geruch nach Acetaldehyd, einem Oxydationsprodukt des Alkohols, bemerkbar macht. Die grüne Lösung besteht aus Chromichlorid, aus welcher durch Zusatz von Ammoniak bläulich-grünes Chromihydroxyd gefällt wird:

$$\underbrace{Cr_2Cl_6}_{\text{Chromichlorid}} + \underbrace{6\,NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Cr_2(OH)_6}_{\text{Chromihydroxyd}} + \underbrace{6\,NH_4Cl}_{\text{Ammoniumchlorid.}}$$

Man benutzt das Kaliumdichromat, bez. die daraus durch Mineralsäure frei gemachte Chromsäure als wichtiges Oxydationsmittel, besonders in der organischen Chemie.

Kaliumchromat, chromsaures Kalium, Kalium chromicum flavum, K_2CrO_4. Zur Darstellung löst man 2 Th. Kaliumdichromat

in 4 Th. heissen Wassers und rührt bis zur schwach alkalischen Reaktion Kaliumcarbonat (1 Th.) ein:

$$\underbrace{K_2Cr_2O_7}_{\text{Kaliumdichromat}} + \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} = \underbrace{2K_2CrO_4}_{\text{Kaliumchromat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Die Lösung wird noch heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Kaliumchromat krystallisirt in gelben, rhombischen Krystallen, welche sich in 2 Th. Wasser zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit lösen. Ein Zusatz von Säuren bewirkt eine Rothfärbung, also die Bildung von Kaliumdichromat.

Fügt man zu der Lösung des Kaliumchromats Baryumsalzlösung, so wird gelbes, in Wasser und Essigsäure unlösliches, in Salz- und Salpetersäure lösliches Baryumchromat erhalten:

$$\underbrace{K_2CrO_4}_{\text{Kaliumchromat}} + \underbrace{BaCl_2}_{\text{Baryumchlorid}} = \underbrace{BaCrO_4}_{\text{Baryumchromat}} + \underbrace{2KCl}_{\text{Kaliumchlorid,}}$$

welches unter der Bezeichnung gelbes Ultramarin als Malerfarbe Verwendung findet.

Bleisalze rufen sowohl in den Lösungen des Kaliumchromats wie des Kaliumdichromats einen gelben Niederschlag von Bleichromat hervor:

$$\underbrace{K_2CrO_4}_{\text{Kaliumchromat}} + \underbrace{Pb(NO_3)_2}_{\text{Bleinitrat}} = \underbrace{PbCrO_4}_{\text{Bleichromat}} + \underbrace{2KNO_3}_{\text{Kaliumnitrat,}}$$

welches den Namen Chromgelb führt und gleichfalls als Malerfarbe benutzt wird.

Chromsäureanhydrid, Chromsäure, Chromtrioxyd, Acidum chromicum, CrO_3. Zur Darstellung löst man 60 g Kaliumdichromat in 100 ccm Wasser und 85 ccm conc. Schwefelsäure durch Erwärmen und lässt erkalten. Nach 12 Stunden haben sich Krystalle von Kaliumdisulfat abgeschieden:

$$\underbrace{K_2Cr_2O_7}_{\text{Kaliumdichromat}} + \underbrace{2H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{2KHSO_4}_{\text{Kaliumdisulfat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2CrO_3}_{\text{Chromsäureanhydrid.}}$$

Man giesst die Flüssigkeit ab, erwärmt auf gegen 80°, versetzt noch mit 30 ccm conc. Schwefelsäure und allmählich mit so viel Wasser, dass etwa sich ausscheidendes Chromsäureanhydrid wieder gelöst wird und dampft zur Krystallisation ab.

Die Krystalle werden auf fein durchlöcherten Thon- oder Porcellanplatten abgesaugt, mit starker Salpetersäure abgewaschen, nochmals abgesaugt und die letzten Antheile anhängender Salpeter-

säure durch Erwärmen auf 80° und durch gleichzeitige Einwirkung eines trockenen warmen Luftstroms beseitigt.

Das Chromsäureanhydrid bildet dunkelbraunrothe, stahlglänzende Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen schmelzen und bei etwa 300° in Chromioxyd und Sauerstoff zerfallen. Mit Salzsäure erwärmt, entwickelt Chromsäureanhydrid Chlor:

$$\underbrace{2\,CrO_3}_{\text{Chromsäureanhydrid}} + \underbrace{12\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Cr_2Cl_6}_{\text{Chromichlorid}} + \underbrace{6\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

Wird die wässerige Chromsäurelösung mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt, so entsteht eine tiefblaue Färbung, welche beim Schütteln mit Aether in diesen übergeht. Die entstehende Verbindung wird für Ueberchromsäure (Cr_2O_7) angesprochen; nach Moissan soll es eine Verbindung von Chromsäureanhydrid mit Wasserstoffsuperoxyd, $CrO_3 . H_2O_2$, sein.

Nachweis der Chromverbindungen.

Alle Chromverbindungen sind gefärbt. Sie färben die Phosphorsalz- oder Boraxperle grün und geben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech eine gelbe Schmelze (Kaliumchromat), welche sich in Wasser löst. Fügt man zu dieser mit Essigsäure neutralisirten Lösung eine Bleinitratlösung, so wird gelbes Bleichromat gefällt.

Platin.

Platinum. Pt = 194,5.

Zwei- und vierwerthig.

Das Platin gelangte um die Mitte des vorigen Jahrhunderts aus Südamerika nach Europa und wurde von Wollaston und Scheffer als eigenthümliches Metall erkannt. Der Name leitet sich ab vom spanischen platinja = silberähnlich.

Vorkommen. Das Platin kommt in der Natur nur gediegen vor, meist als Platinerz, d. h. in Form einer Legirung mit den ihm nahe stehenden Metallen Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium. Den Platinmetallen sind meist noch beigemengt Gold, Silber, Kupfer und Eisen. Die Hauptfundstätten für das Platinerz sind besonders der Ural, ferner Peru, Brasilien, Columbien, Californien, Mexiko, Borneo, Sumatra.

Gewinnung. Das Platinerz wird zunächst auf mechanischem Wege durch Waschen und Schlämmen von Verunreinigungen, wie

Sand, erdigen Beimengungen u. s. w. befreit und hierauf mit kaltem Königswasser behandelt. Darin lösen sich Gold, Eisen, Kupfer. Sodann kocht man den Rückstand mit Königswasser aus, wodurch Platin, sowie kleine Mengen Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Lösung gehen. Diese Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand auf etwa 125° erhitzt. Hierbei werden die Chloride des Palladiums und Iridiums zu Chlorüren reducirt. Man nimmt mit salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt von jenen Chlorüren ab und versetzt mit Ammoniumchlorid, worauf sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag, aus Ammonium-Platinchlorid (Platinsalmiak), $PtCl_4 . 2NH_4Cl$, bestehend, abscheidet. Beim Erhitzen desselben verflüchtigen sich Ammoniumchlorid und Chlor, und Platin bleibt im schwammförmigen Zustande (Platinschwamm, Platinmohr) zurück. Im Kalktiegel wird dieser Platinschwamm vor dem Knallgasgebläse niedergeschmolzen und in eine zusammenhängende, stark metallglänzende Masse umgewandelt.

Eigenschaften. Das Platin ist ein silberweisses, glänzendes Metall mit einem schwachen Stich in's Stahlgraue. Das spec. Gew. beträgt 21,15 (für geschmolzenes), 21,45 (für gehämmertes Metall). Nächst Gold und Silber ist Platin das dehnbarste Metall und lässt sich zu feinstem Draht ausziehen. Durch Verunreinigungen, besonders durch einen Gehalt an Iridium wird die Dehnbarkeit beeinträchtigt. Der Schmelzpunkt des Metalls liegt zwischen 1800 und 2000°.

An der Luft ist das Platin bei jeder Temperatur beständig und wird von den Mineralsäuren selbst beim Kochen nicht angegriffen. Durch Königswasser wird es gelöst. Eine Anzahl Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn bilden mit dem Platin Legirungen von niedrigem Schmelzpunkt. Auch Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff greifen Platin an.

Das Platin findet zur Herstellung mancher Geräthschaften für das chemische Laboratorium (Platintiegel, -schalen, -draht, -löffel, -blech) und für chemische Fabriken (Abdampfschalen und Retorten in Schwefelsäurefabriken) vielfache Anwendung. Der Platinschwamm hat die Fähigkeit, Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aus der Luft an seiner Oberfläche zu verdichten und vermag deshalb stark oxydirende Eigenschaften zu entfalten. Lässt man Wasserstoffgas auf Platinschwamm aufströmen (Döberreiner'sches Feuerzeug), so entsteht bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem auf dem Platinschwamm verdichteten Sauerstoff eine so hohe Reaktionswärme, dass Glühen des Platins und Entzündung des Wasserstoffs eintreten.

Das Platin bildet zwei Reihen von Verbindungen, in welchen es entweder zwei- (Platinoverbindungen) oder vierwerthig (Platiniverbindungen) ist.

Von seinen Verbindungen sind wegen einer vielfachen Verwendung als Reagenz das Platinchlorid und der Platinchlorid-Chlorwasserstoff wichtig.

Platinchlorid, Platintetrachlorid, Platinichlorid, $PtCl_4 + 5H_2O$, kann durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen nicht erhalten werden, da hierbei stets die nachfolgend besprochene Verbindung, der Platinchlorid-Chlorwasserstoff, entsteht, welcher bei weiterem Erhitzen nicht nur Salzsäure abgiebt, sondern eine durchgreifende Veränderung erleidet. Zur Darstellung des Platinchlorids aus der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs werden auf 1 Molekül des letzteren 2 Mol. Silbernitrat, in Wasser gelöst, hinzugefügt, wobei als Niederschlag ein Gemisch von Platinchlorid-Silberchlorid und Silberchlorid entsteht, während das Filtrat eine silberfreie Lösung von Platinchlorid darstellt, die beim Eindampfen rothe Krystalle obiger Zusammensetzung liefert.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff, $PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$. 1 Th. Platinblech wird in kleine Stücke zerschnitten und zunächst mit warmer Salpetersäure behandelt, um etwa vorhandene fremde Metalle zu entfernen, hierauf mit Wasser abgespült und mit einem Gemisch aus 6 Th. Salzsäure (spec. Gew. 1,124) und 2 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin gelöst ist:

$$\underbrace{3Pt}_{\text{Platin}} + \underbrace{18HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{4HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{10H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{3(PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O)}_{\text{Platinchlorid-Chlorwasserstoff}} + \underbrace{4NO}_{\text{Stickstoffoxyd.}}$$

Die Lösung wird auf dem Wasserbade zu einem dicken Sirup eingedunstet, mit Salzsäure gelöst, abermals eingedunstet und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis sämmtliche Salpetersäure ausgetrieben ist. Hierauf verdampft man zur Krystallisation.

Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bildet eine braunrothe, krystallinische Masse, welche an der Luft zerfliesst, von Wasser, Alkohol und Aether leicht gelöst wird.

Die Verbindung bildet mit Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid (bez. Kaliumhydroxyd und Ammoniak) sehr schwer lösliche, gelbe, krystallinische Niederschläge, welche der Zusammensetzung $PtCl_4 . 2KCl$ (Kalium-Platinchlorid) und $PtCl_4 . 2NH_4Cl$ (Ammonium-Platinchlorid, Platinsalmiak) entsprechen. Beim Glühen der Verbindungen hinterbleibt bei dem ersteren Salz ein Gemisch aus

Platin und Kaliumchlorid, bei dem letzteren schwammförmiges metallisches Platin. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff dient daher zum Nachweis und zur Bestimmung von Kalium, Ammoniak, sowie auch vieler organischer Basen, mit welchen er gleichfalls oft gut krystallisirende und meist Krystallwasser enthaltende Platinchlorid-Doppelverbindungen eingeht.

Zinn.

Stannum. Sn = 117,5.

Zwei- und vierwerthig.

Das Zinn ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, SnO_2, besonders in Cornwallis (England), Banca, Malacca (Ostindien), Peru, Australien, seltener in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies, SnS_2.

Gewinnung. Die Gewinnung des Zinns geschieht aus dem Zinnstein durch Reduktion desselben mit Kohle in Schachtöfen.

Eigenschaften. Es ist ein silberweisses, glänzendes, weiches Metall, welches bei 228° schmilzt und ein spec. Gewicht von 7,3 besitzt. Durch hohe Kältegrade (?) geht das Zinn in eine graue Form vom spec. Gew. 5,8 über. Es ist ziemlich beständig an der Luft und verbrennt erst bei Weissgluth mit blendend weissem Licht zu Zinnoxyd. Wird das Zinn auf 200° erhitzt, so ist es so spröde, dass man es pulvern kann. Aetzt man die Oberfläche des geschmolzen gewesenen und erstarrten Zinns mit wenig Salzsäure an, so werden oft in vielfacher Verzweigung Krystallisationen sichtbar (Moirée métallique). Beim Hin- und Herbiegen von Zinnstangen macht sich zufolge der krystallinischen Beschaffenheit ein knisterndes Geräusch bemerkbar (Zinngeschrei). Die grosse Dehnbarkeit des Metalls gestattet ein Walzen und Ausschlagen desselben zu dünnen Blättern (Blattzinn, Zinnfolie, Stanniol).

Das Zinn findet eine sehr vielseitige Verwendung. Die Zinnfolie dient zum Umhüllen verschiedener Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände. Mit einem Zinnüberzug versehen (verzinnt) werden leicht oxydirbare Metalle, wie Kupfer, Eisen, Blei u. s. w. und daraus Kessel, Pfannen, Leitungsröhren u. s. w. hergestellt. Schnellloth ist eine Legirung von 1 Th. Zinn mit $^1/_6$ bis $^1/_2$ Th. Blei, unächtes Blattsilber besteht aus einer Legirung aus Zinn und Zink, Britanniametall aus 9 Th. Zinn und 1 Th. Antimon. Als Spiegelbelag dient eine Zinn-Quecksilberlegirung (Zinnamalgam).

Die vielfachen Zinnlegirungen mit Kupfer sind bereits beim Kupfer besprochen (S. 194).

Von dem Zinn sind zwei Reihen von Verbindungen bekannt, in welchen es als zweiwerthiges (Stannoverbindungen) oder vierwerthiges Metall (Stanniverbindungen) auftritt.

Verbindungen des Zinns mit Chlor.

Stannochlorid, Zinnchlorür, Zinnsalz, $SnCl_2 + 2H_2O$, wird durch Auflösen von Zinnfeile in warmer starker Salzsäure erhalten:

$$\underbrace{Sn}_{\text{Zinn}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{SnCl_2}_{\text{Stannochlorid}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff.}}$$

Das Salz krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich in salzsäurehaltigem Wasser leicht und klar lösen. Von viel Wasser wird das Stannochlorid unter Bildung eines unlöslichen basischen Salzes zerlegt:

$$\underbrace{Sn\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}}_{\text{Stannochlorid}} + \underbrace{\begin{matrix}OH\\ |\\ H\end{matrix}}_{\text{Wasser}} = \underbrace{SnCl(OH)}_{\text{Stannooxychlorid}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Stannochlorid findet als kräftiges Reduktionsmittel häufige Anwendung in der chemischen Industrie, besonders in der Färberei. Eine stark salzsaure Lösung des Zinnchlorürs wird nach dem Deutschen Arzneibuch als Reagenz auf Arsen (s. Arsen S. 102) benutzt.

Stannichlorid, Spiritus fumans Libavii, $SnCl_4$, wird durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Zinnfeile und 4 bis 5 Th. Hydrargyrichlorid erhalten:

$$\underbrace{Sn}_{\text{Zinn}} + \underbrace{2HgCl_2}_{\text{Hydrargyrichlorid}} = \underbrace{SnCl_4}_{\text{Stannichlorid}} + \underbrace{2Hg}_{\text{Quecksilber.}}$$

Es bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse, der Zinnbutter (Butyrum Stanni) von der Zusammensetzung $SnCl_4 + 5H_2O$ erstarrt.

Durch viel Wasser wird das Stannichlorid im Sinne folgender Gleichung zersetzt:

$$\underbrace{SnCl_4}_{\text{Stannichlorid}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SnO_3}_{\text{Zinnsäure}} + \underbrace{4HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Stannichlorid wird unter der Bezeichnung Zinnsolution oder Komposition gleichfalls in der Färberei benutzt.

Oxyde und Hydroxyde des Zinns.

Stannooxyd, Zinnoxydul, SnO, wird als braunschwarzes Pulver beim Erhitzen von Stannohydroxyd im Kohlensäurestrom erhalten:

$$\underbrace{Sn(OH)_2}_{\text{Stannohydroxyd}} = \underbrace{SnO}_{\text{Stannooxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Stannohydroxyd, Zinnhydroxydul, $Sn(OH)_2$, entsteht beim Versetzen einer Zinnchlorürlösung mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag:

$$\underbrace{SnCl_2}_{\text{Stanno-chlorid}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Sn(OH)_2}_{\text{Stanno-hydroxyd}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Es löst sich in Kalium- und Natriumhydroxyd.

Stannioxyd, Zinnoxyd, SnO_2, kommt in der Natur als Zinnstein vor und wird künstlich durch Glühen von Stannihydroxyd oder von Zinn an der Luft erhalten. Es bildet ein weisses Pulver.

Stannihydroxyde. Es sind zwei Zinnhydroxyde bekannt:

$Sn(OH)_4$, die Ortho- oder Alphazinnsäure und

$Sn\begin{matrix}=O\\ -OH\\ -OH\end{matrix}$ die gewöhnliche Zinnsäure oder Metazinnsäure.

Die erstere Verbindung entsteht als ein weisser Niederschlag beim Versetzen von Zinnchloridlösung mit Natriumcarbonat:

$$\underbrace{SnCl_4}_{\text{Stanni-chlorid}} + \underbrace{2\,Na_2CO_3}_{\text{Natrium-carbonat}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{Sn(OH)_4}_{\text{Stannitetra-hydroxyd}} + \underbrace{4\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Das Stannitetrahydroxyd verliert schnell 1 Molekül Wasser und geht in die gewöhnliche Zinnsäure über:

$$\underbrace{Sn\begin{matrix}-OH\\ -OH\\ -OH\\ -OH\end{matrix}}_{\text{Stannitetra-hydroxyd}} = \underbrace{Sn\begin{matrix}=O\\ -OH\\ -OH\end{matrix}}_{\text{Zinnsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Zinnsäure wird von Salzsäure und Salpetersäure, sowie von ätzenden Alkalien (Kalium- und Natriumhydroxyd) leicht gelöst und bildet in letzterem Falle die zinnsauren Salze oder Stannate (Kalium-, Natriumstannat). Bei längerem Aufbewahren unter Wasser verliert die Zinnsäure die Eigenschaft, von Säuren oder Alkalien

leicht gelöst zu werden: es ist Metazinnsäure, welche die gleiche Zusammensetzung wie die gewöhnliche Zinnsäure hat, gebildet worden.

Die Metazinnsäure entsteht auch bei der Behandlung von Zinn mit Salpetersäure.

Sämmtliche Stannihydroxyde liefern beim Glühen Zinnoxyd.

Schwefelverbindungen des Zinns.

Stannosulfid, Zinnsulfür, Einfach-Schwefelzinn, SnS, wird als braunschwarzer Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Stannochloridlösung:

$$\underbrace{Sn\,Cl_2}_{\text{Stannochlorid}} + \underbrace{H_2\,S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} = \underbrace{Sn\,S}_{\text{Stannosulfid}} + \underbrace{2\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Der Niederschlag wird beim Behandeln mit Schwefelammon und Schwefelblüthe zu Ammoniumsulfostannat gelöst:

$$\underbrace{Sn\,S}_{\text{Stannosulfid}} + \underbrace{(N\,H_4)_2\,S}_{\text{Ammoniumsulfid}} + \underbrace{S}_{\text{Schwefel}} = \underbrace{Sn \begin{array}{l} = S \\ - S\,(N\,H_4) \\ - S\,(N\,H_4) \end{array}}_{\text{Ammoniumsulfostannat,}}$$

aus welcher Lösung auf Hinzufügen verdünnter Mineralsäure Stannisulfid gefällt wird:

$$\underbrace{Sn \begin{array}{l} = S \\ - S\,(N\,H_4) \\ - S\,(N\,H_4) \end{array}}_{\text{Ammoniumsulfostannat}} + \underbrace{2\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{Sn\,S_2}_{\text{Stannisulfid}} + \underbrace{2\,N\,H_4\,Cl}_{\text{Ammoniumchlorid}} + \underbrace{H_2\,S}_{\text{Schwefelwasserstoff.}}$$

Stannisulfid, Zinnsulfid, Zweifach-Schwefelzinn, $Sn\,S_2$, wird als gelber Niederschlag erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Zinnoxydsalzlösung:

$$\underbrace{Sn\,Cl_4}_{\text{Stannichlorid}} + \underbrace{2\,H_2\,S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} = \underbrace{Sn\,S_2}_{\text{Stannisulfid}} + \underbrace{4\,H\,Cl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Stannisulfid wird von Schwefelammon unter Bildung von Ammoniumsulfostannat gelöst:

$$\underbrace{Sn\,S_2}_{\text{Stannisulfid}} + \underbrace{(N\,H_4)_2\,S}_{\text{Ammoniumsulfid}} = \underbrace{Sn \begin{array}{l} = S \\ - S\,(N\,H_4) \\ - S\,(N\,H_4) \end{array}}_{\text{Ammoniumsulfostannat}}$$

und auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure wieder abgeschieden.

Nachweis der Zinnverbindungen.

Die Verbindungen des Zinns werden beim Erhitzen auf Kohle mit Soda und Kaliumcyanid vor dem Löthrohr in der Reduktionsflamme zu weichem, metallischem Zinn reducirt.

Schwefelwasserstoff ruft in den Stannosalzlösungen einen braunschwarzen (Stannosulfid), in den Stannisalzlösungen einen gelben Niederschlag (Stannisulfid) hervor.

Organischer Theil.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Allgemeines.

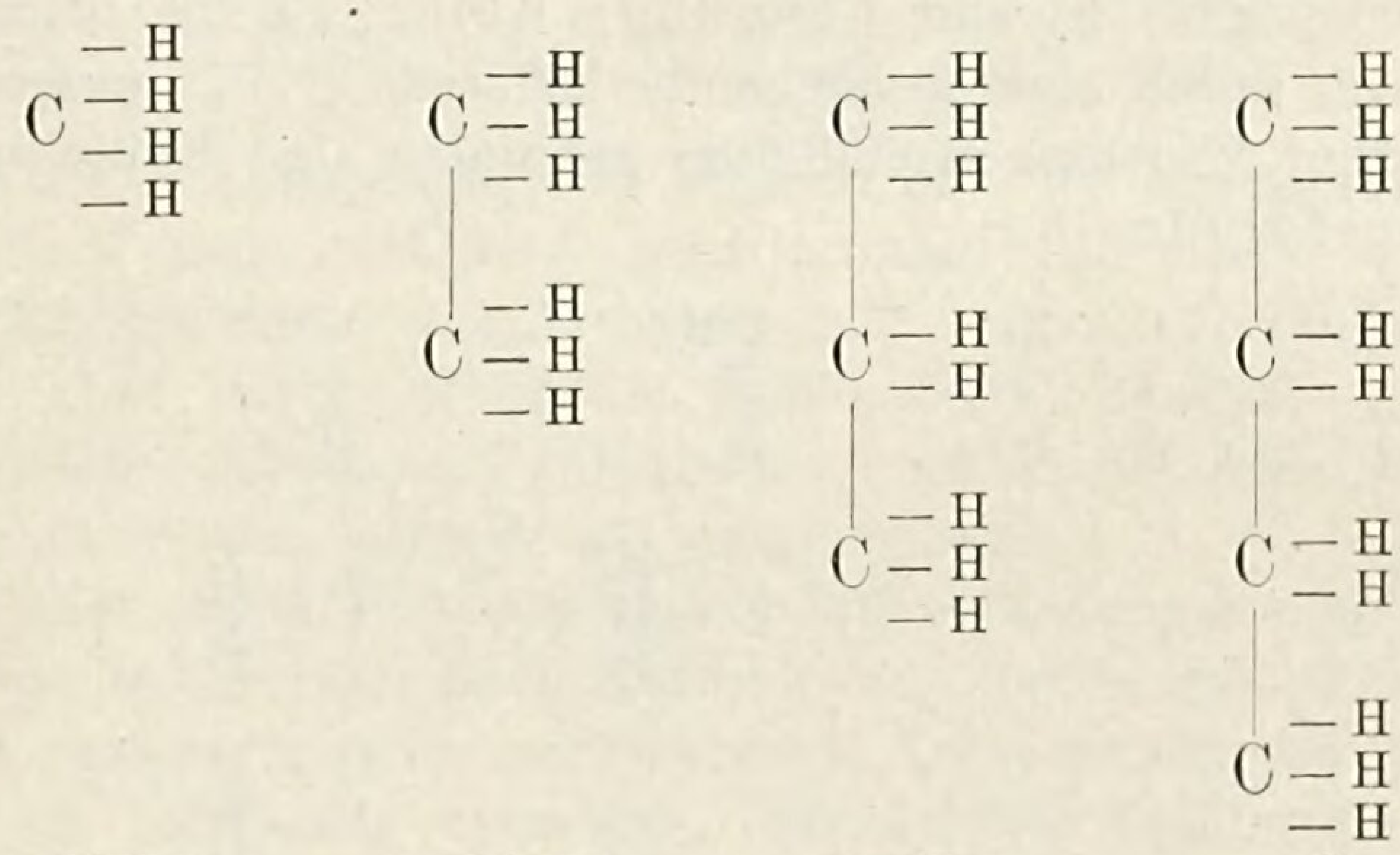
Der Name „Organische Chemie" wurde von dem französischen Chemiker Lemery in dessen Werk „Cours de chimie" 1675 zuerst gebraucht. Stahl, der sich durch Aufstellung der Phlogistontheorie bekannt gemacht hat, unterschied die Organische Chemie von der Anorganischen, indem er zu der ersteren alle diejenigen Körper rechnete, welche das Phlogiston in besonders grosser Menge enthielten, während die in das Gebiet der anorganischen Chemie gehörenden Körper zumeist unverbrennlich wären. Lavoisier bezeichnete die anorganische Chemie als „die Chemie der einfachen Radikale", die organische dagegen als „die Chemie der zusammengesetzten Radikale", und Berzelius schloss sich in seiner 1817 erschienenen Organischen Chemie dieser Ansicht an, um jedoch 1827 in der zweiten Auflage seines Werkes mit einer neuen Begriffsbestimmung vor die Chemiker zu treten. Hiernach sollte die Anorganische Chemie die Chemie der Mineralsubstanzen, die Organische Chemie die Chemie der ausschliesslich im thierischen oder pflanzlichen Organismus gebildeten Stoffe umfassen, zu deren Entstehen die Mitwirkung der Lebenskraft als nothwendig bezeichnet wurde. Diese irrthümliche Ansicht, welche Berzelius zwar später wieder fallen liess, wurde jedoch erst 1828 durch Wöhler völlig gestürzt, welcher die künstliche Darstellung des Harnstoffs, dieses bis dahin nur als thierisches Stoffwechselprodukt bekannten Körpers, lehrte.

Und so griff Liebig in der 1832 von ihm durchgesehenen und neu herausgegebenen Geiger'schen Chemie wieder auf Lavoisier's Definition zurück. In den vierziger Jahren wies sodann Gebhardt auf den Kohlenstoff als den Bestandtheil aller organischen Verbindungen „par excellence" hin, und Kekulé war es, der den letzten

entscheidenden Schritt that und die *Organische Chemie* als die *Chemie der Kohlenstoffverbindungen* bezeichnete.

Bereits im Anorganischen Theil wurde bei Beschreibung des Kohlenstoffs und seiner einfacheren Verbindungen darauf hingewiesen, dass zufolge der grossen Neigung der Kohlenstoffatome, sich unter einander zu verbinden, d. h. dass von den vier Werthigkeitseinheiten eines Kohlenstoffatoms ein, zwei oder drei Einheiten zur Bindung mit anderen Kohlenstoffatomen benutzt werden können, die so ausserordentlich grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen erklärlich gemacht wird, trotzdem nur wenige Elemente sich an denselben betheiligen.

Schon bei Betrachtung der Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht, sehen wir, wie durch die Bindung von Kohlenstoffatomen unter einander eine grosse Reihe von verschiedenen Verbindungen, *Kohlenwasserstoffen*, möglich ist:

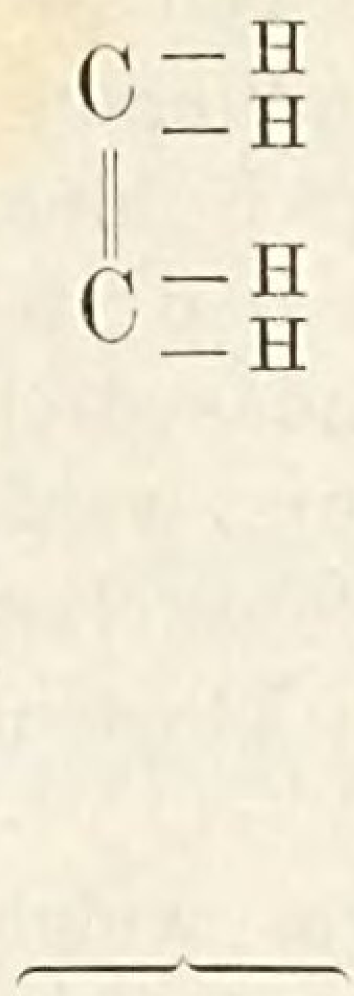


CH_4 Methan — C_2H_6 Aethan — C_3H_8 Propan — C_4H_{10} Butan.

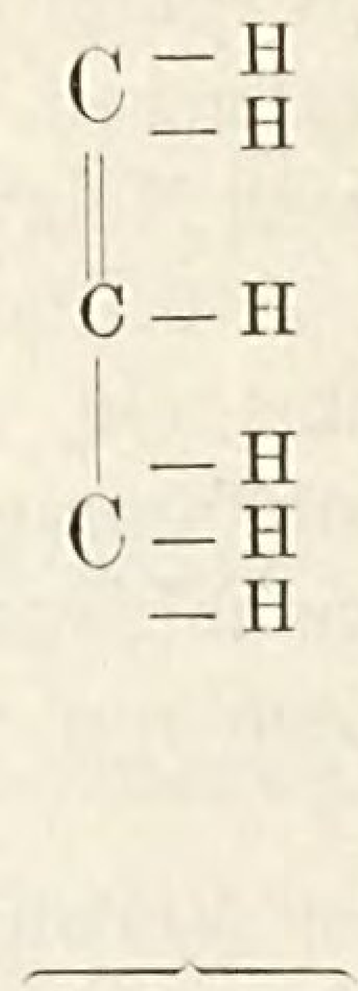
Man gelangt so zu einer Reihe, deren nächstfolgendes Glied von dem vorhergehenden sich durch ein Mehr von CH_2 unterscheidet. Diese Reihe, welche nach ihrem Anfangsglied, dem Methan, *Methanreihe* genannt wird, lässt sich durch die allgemeine Formel $C_n H_{2(n+1)}$ ausdrücken. Die benachbarten Glieder dieser Reihe sind also durch eine bestimmte Differenz (CH_2) von einander unterschieden. Die Körper bilden daher eine *homologe Reihe*.

Während bei den Gliedern der Methanreihe je zwei Kohlenstoffatome nur mit *einer* Werthigkeitseinheit an einander gekettet sind, giebt es auch Kohlenwasserstoffverbindungen, in welchen Kohlenstoffatome mit *zwei* oder *drei* Werthigkeitseinheiten unter einander verbunden sind.

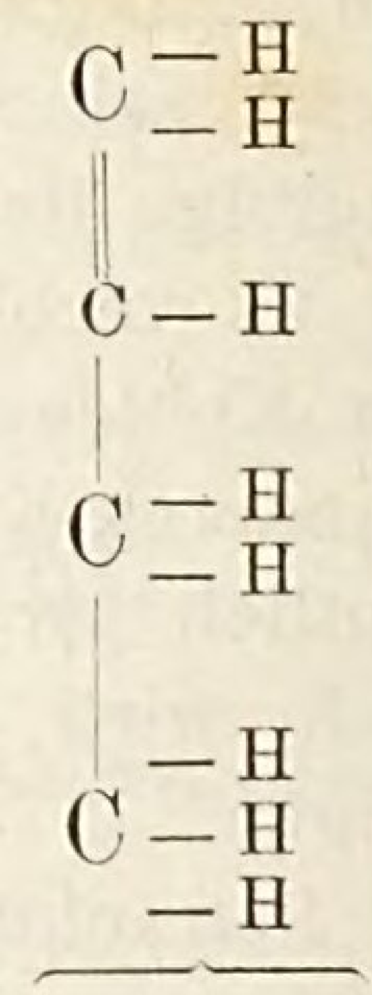
Mit zwei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Aethylenreihe:



C_2H_4 Aethylen



C_3H_6 Propylen



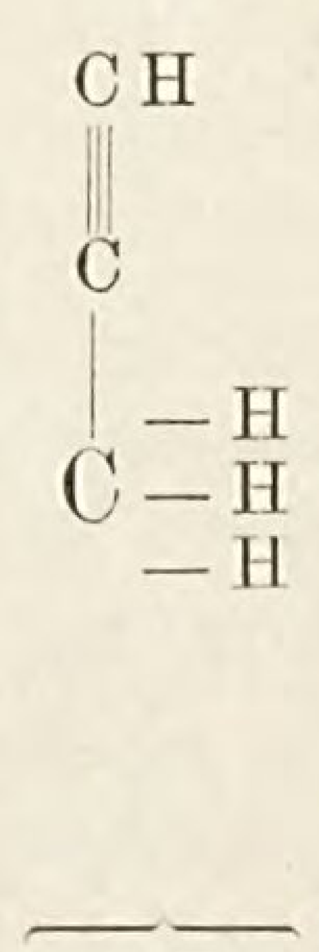
C_4H_8 Butylen.

Auch die Aethylenreihe, welche der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ entspricht, ist eine homologe Reihe, da die benachbarten Glieder sich durch eine feststehende Differenz (CH_2) unterscheiden.

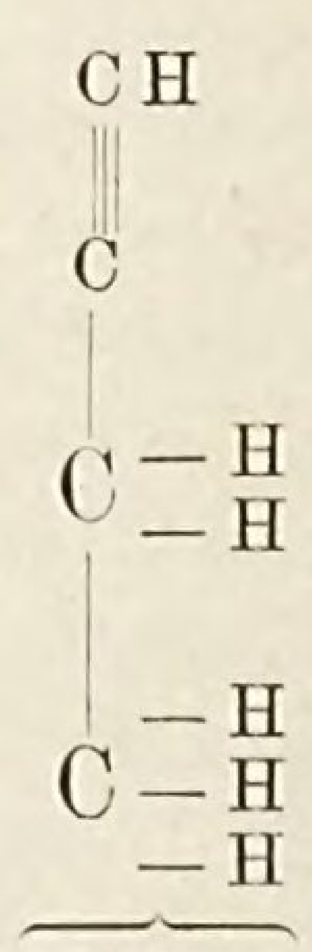
Mit drei Werthigkeitseinheiten gebunden sind Kohlenstoffatome in der Acetylenreihe:



C_2H_2 Acetylen



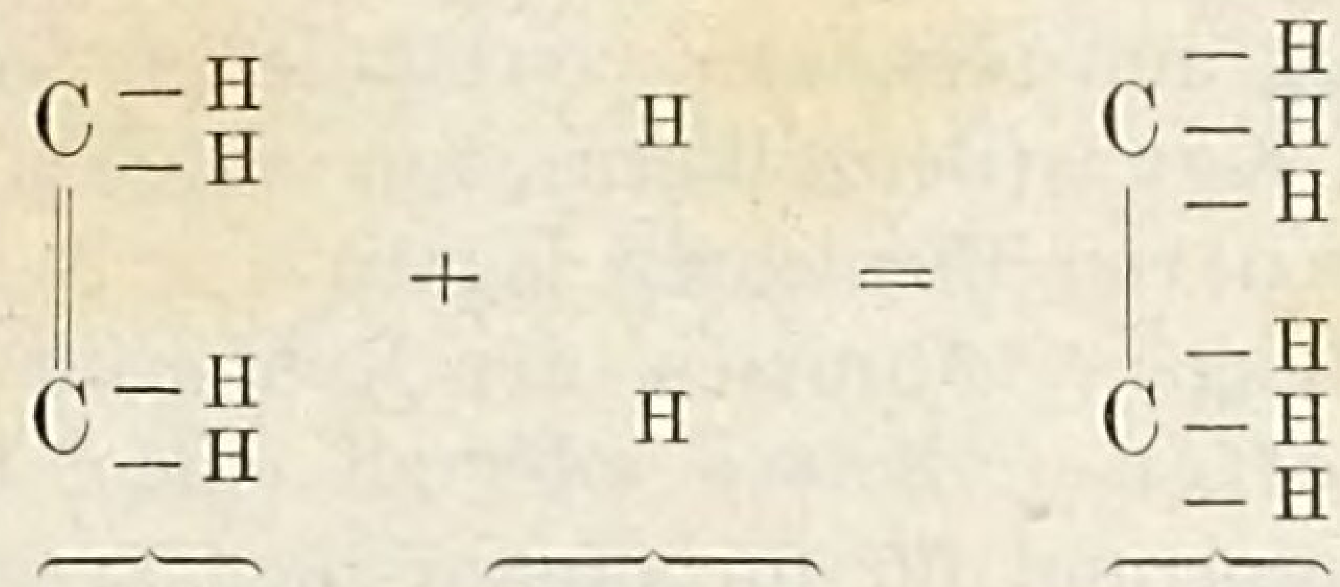
C_3H_4 Allylen



C_4H_6 Crotonylen.

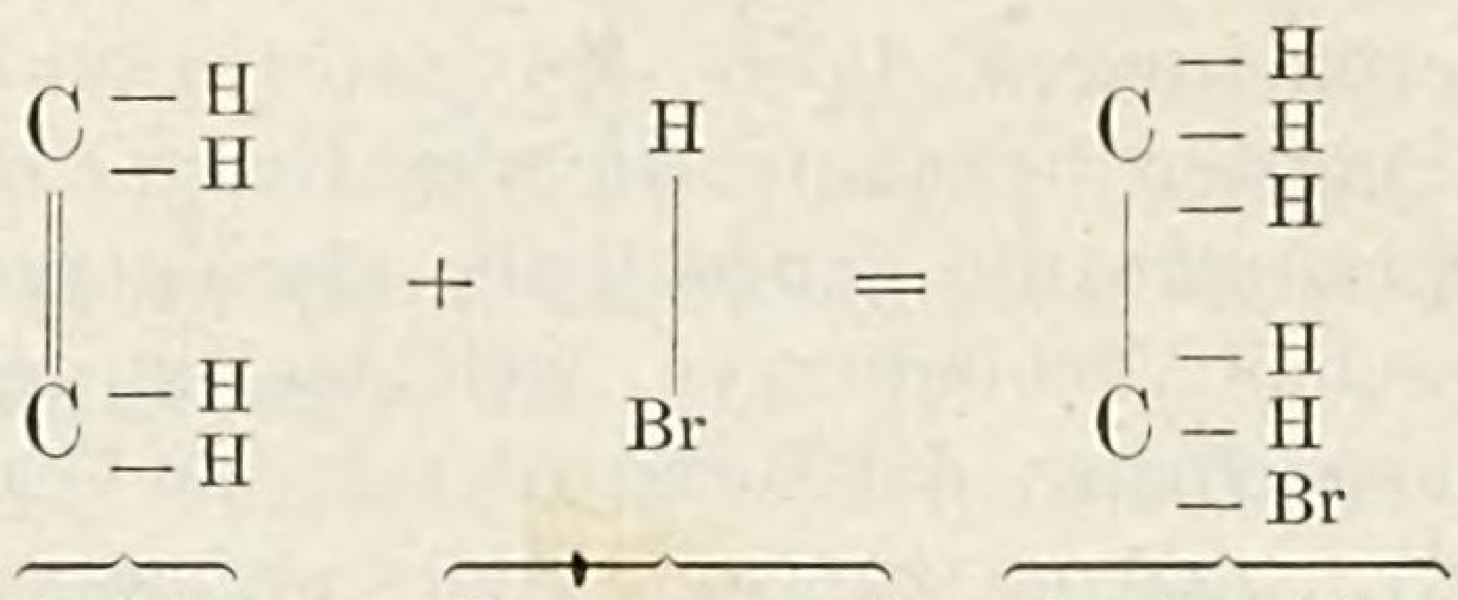
Für die Acetylenreihe, welche aus den vorstehend erörterten Gründen gleichfalls eine homologe Reihe genannt wird, gilt die allgemeine Formel $C_n H_{2(n-1)}$.

Die doppelten oder dreifachen Bindungen von Kohlenstoffatomen in den genannten beiden Reihen lassen sich unter gewissen Bedingungen lösen und in einfache Bindungen überführen, wodurch dann Abkömmlinge der Methanreihe gebildet werden. Lässt man z. B. auf Aethylen bei Glühhitze Wasserstoff einwirken, so entsteht Aethan:



Aethylen Wasserstoff Aethan.

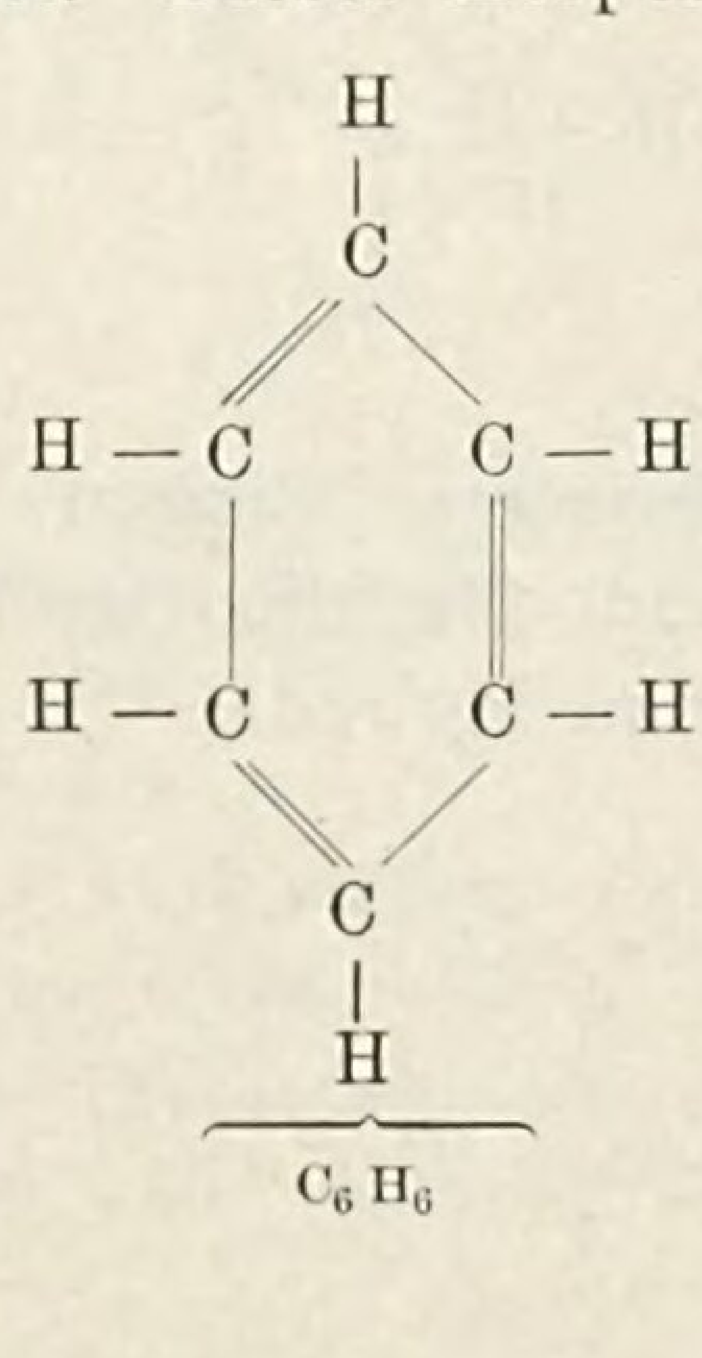
Ferner, behandelt man Aethylen bei 100⁰ mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so bildet sich ein Abkömmling des Aethans, das Monobromäthan, ein Aethan, in welchem ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt ist:



Aethylen Bromwasserstoff Monobromäthan.

Durch die Anlagerung von Wasserstoff oder Bromwasserstoff an das Molekül des Aethylens wird letzteres gleichsam gesättigt. Man bezeichnet daher das Aethylen und andere Verbindungen, in welchen zwei- oder dreifache Kohlenstoffbindungen durch Addition anderer Elemente aufgehoben und in einfache Bindungen übergeführt werden können, als ungesättigt.

Die Zahl der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen und ihrer Abkömmlinge erfährt nun noch dadurch eine bedeutende Vermehrung, dass die unter einander verbundenen Kohlenstoffatome sich ringförmig zu schliessen vermögen. Ein solcher Kohlenstoffring liegt in einem Körper vor, von welchem wiederum sich eine grosse Anzahl Abkömmlinge ableitet. Dieser Körper ist das Benzol:



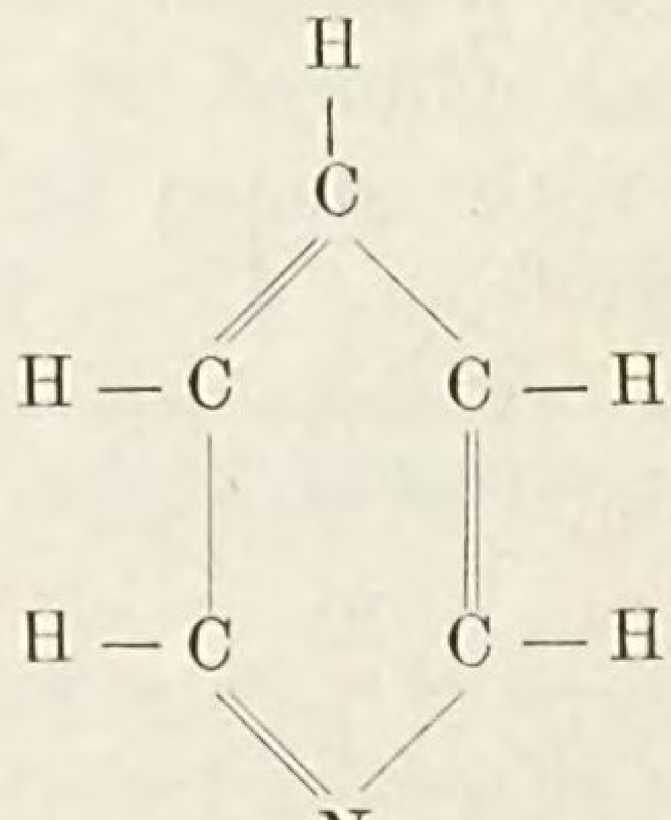
C_6H_6

Die ringförmig mit einander verbundenen sechs Kohlenstoffatome bilden den Kern (Benzolkern), um welchen sich andere Elemente und Gruppen von Elementen lagern.

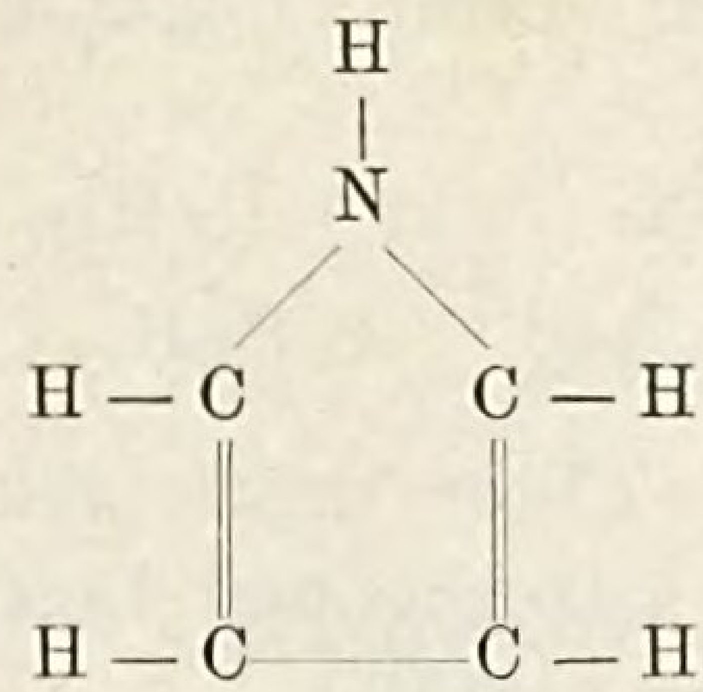
In den Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome unter einander zu einer offenen Kette oder zu einem Ringe ist ein bequemer Eintheilungsgrund für die organischen Verbindungen in zwei grosse Klassen gefunden worden.

Die organischen Verbindungen mit offener, d. h. nicht in sich geschlossener Kohlenstoffkette können vom Methan, CH_4, abgeleitet werden, indem Wasserstoffatome desselben durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt werden. Man nennt diese organischen Verbindungen daher Methanderivate, und weil zu ihnen die am längsten bekannte wichtige Gruppe der Fette und Oele gehört, bezeichnet man die ganze Reihe als Fettreihe.

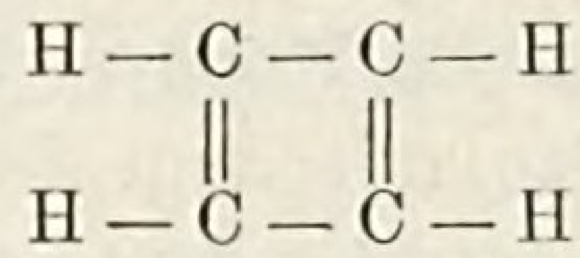
Die organischen Verbindungen, welchen ein geschlossener sechsgliedriger Kohlenstoffring, der Benzolkern, zu Grunde liegt, heissen Benzolderivate, und da zu ihnen viele aromatisch riechende Verbindungen, wie Bittermandelöl, Vanillin, Cumarin u. a. gehören, bezeichnet man die ganze Reihe auch als Aromatische Reihe. Zu den aromatischen Körpern wird ferner eine Verbindung mit einer grossen Anzahl Abkömmlinge gerechnet, der zwar ebenfalls ein sechsgliedriger Ring eigen ist, in welchem aber an Stelle eines Kohlenstoff-Wasserstoffrestes des Benzols Stickstoff vertreten ist. Dieser Körper führt den Namen Pyridin:



Neben den sechsgliedrigen Ringen sind nun noch in beschränkter Anzahl vier- und fünfgliedrige Ringe bekannt. Ein fünfgliedriger Ring liegt in dem Pyrrol:

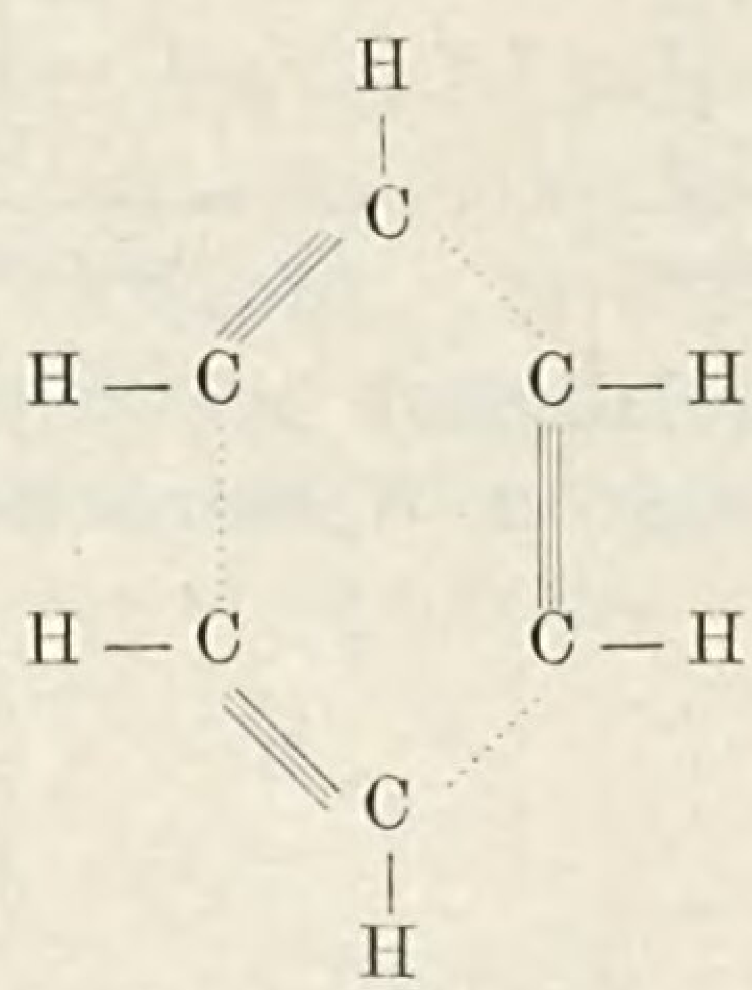


des Steinkohlentheers vor, und von einem viergliedrigen Ring dem Tetrol:



welcher Körper als solcher zwar bisher nicht erhalten wurde, leiten sich mehrere Verbindungen ab.

Der Uebergang von den Körpern der Fettreihe zu den aromatischen Verbindungen ist nicht unüberbrückbar. Es ist bekannt, dass man z. B. von einem ungesättigten Kohlenwasserstoff, dem Acetylen $\begin{array}{c}CH\\ \|\\ CH\end{array}$ dadurch zum Benzol gelangen kann, dass man Acetylen durch eine glühende eiserne Röhre leitet. Hierbei treten 3 Moleküle Acetylen zu einem Molekül Benzol zusammen:



Die Einwirkung von Elementen oder gewissen chemischen Verbindungen auf organische Körper vollzieht sich in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe mit wenigen Ausnahmen in gleicher Weise.

So wirken von den Halogenen Chlor und Brom bei vielen organischen Körpern wasserstoffersetzend ein, d. h. es werden durch Chlor- oder Bromatome Wasserstoffatome aus den Verbindungen herausgelöst und durch die betreffenden Halogenatome ersetzt.

Dieser Vorgang lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung kennzeichnen:

$$C_x H_y O_z + 2 Cl = C_x H_{(y-1)} Cl O_z + H Cl$$

$$C_x H_{(y-1)} Cl O_z + 2 Cl = C_x H_{(y-2)} Cl_2 O_z + H Cl.$$

Bei Anwendung von Chlor wird also Chlorwasserstoff abgespalten, und, wie in dem angezogenen Beispiel, ein Monochlor- oder Dichlorsubstitutionsprodukt gebildet.

Sauerstoffabgebende Körper, wie Mangansuperoxyd, Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, Chromsäure u. s. w. wirken in vielen Fällen derartig auf organische Körper ein, dass Wasserstoffatome herausgelöst werden, um sich mit dem Sauerstoff zu Wasser zu vereinigen, oder dass an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome sich in Hydroxyle umwandeln, also Sauerstoffatome zwischengelagert werden:

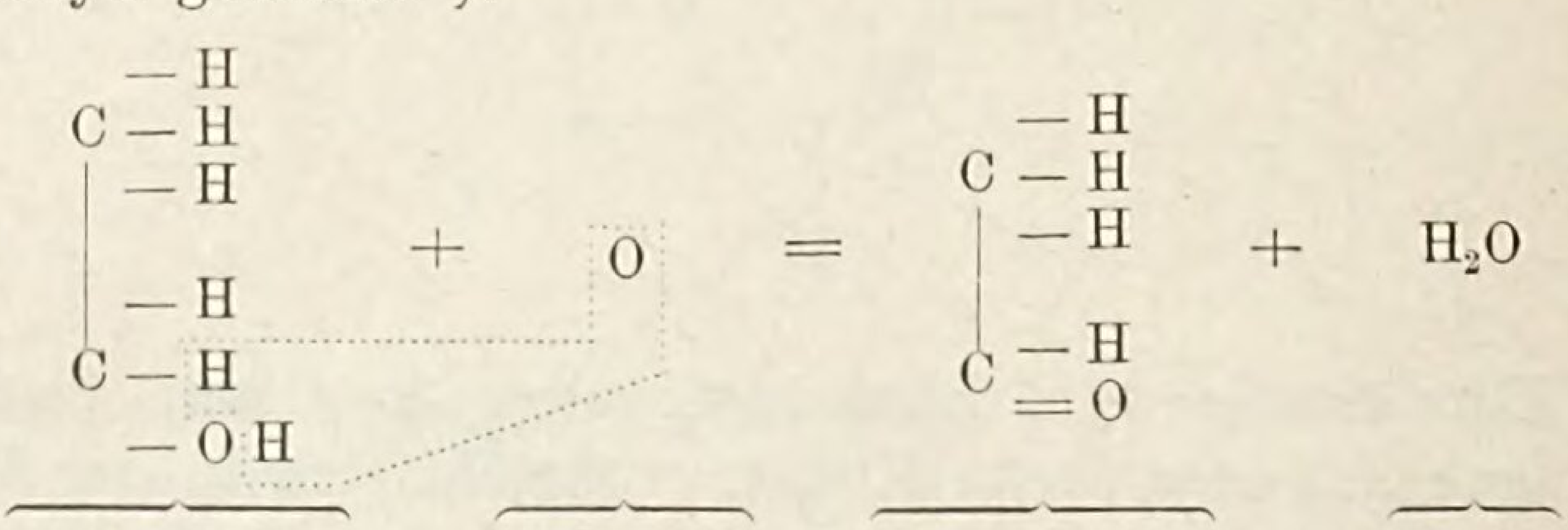
$$\equiv C - H + O = \equiv C - O H.$$

Diese zwiefache Einwirkung lässt sich z. B. bei der Oxydation des Aethylalkohols verfolgen. Aethylalkohol ist aufzufassen als ein Aethan, in welchem an Stelle eines Wasserstoffatoms eine Hydroxylgruppe sich befindet:



Aethan Aethylalkohol.

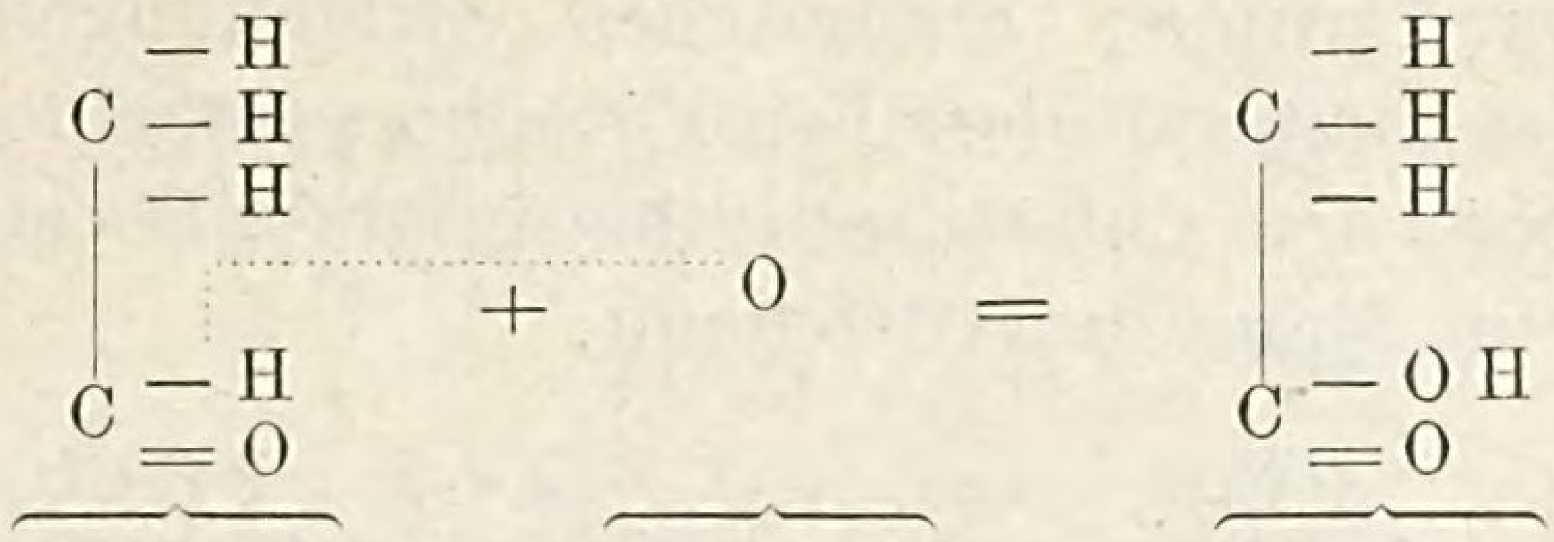
Lässt man auf Aethylalkohol schwache Oxydationsmittel einwirken, so werden zunächst 2 Wasserstoffatome herausgelöst und Acetaldehyd gebildet*):



Aethylalkohol Sauerstoff Acetaldehyd Wasser.

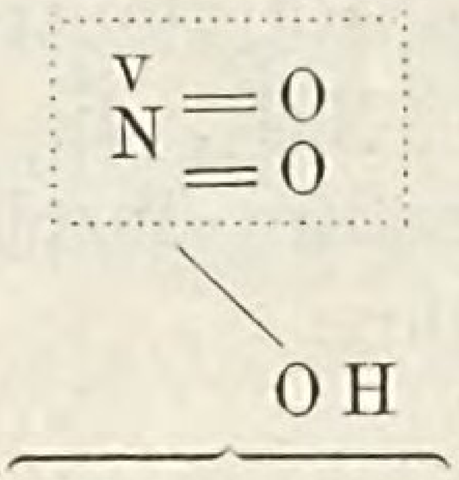
Bei weiterer Einwirkung von Sauerstoff wird das dem Sauerstoff benachbarte Wasserstoffatom des Acetaldehyds in eine Hydroxylgruppe übergeführt, und Essigsäure entsteht:

*) Vgl. Aldehyde.



Acetaldehyd Sauerstoff Essigsäure.

Sehr verdünnte Salpetersäure wirkt gleichfalls als Oxydationsmittel auf organische Körper ein; bei Verwendung stärkerer Salpetersäure wird jedoch der einwerthige Rest NO_2



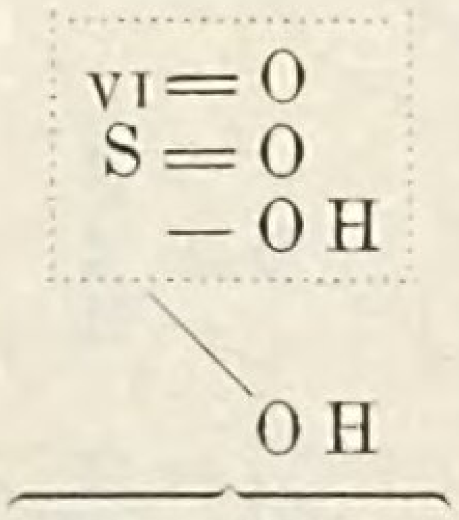
Salpetersäure

wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eingeführt, besonders leicht in diejenigen der aromatischen Reihe, und es werden die sog. Nitrokörper gebildet:

$$C\,H_y\,O_z + \underbrace{N\,O_2 \cdot O\,H}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{C_x\,H_{(y-1)}\,(N\,O_2)\,O_z}_{\text{Nitroverbindung}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf organische Körper ist zunächst eine wasserentziehende, in gleicher Weise, wie auch Phosphorsäureanhydrid, Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Glycerin u. a. Körper wirken.

Bei höherer Temperatur oder stärkeren Concentrationsgraden aber wirkt die Schwefelsäure in der Weise ein, dass der einwerthige Sulfurylhydroxydrest SO_3H



Schwefelsäure

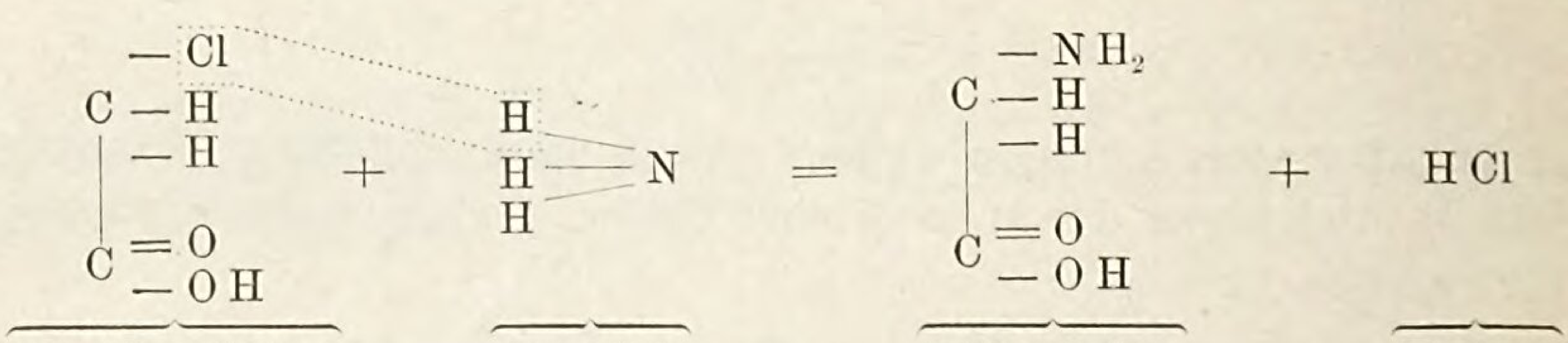
wasserstoffersetzend in organische Verbindungen eintritt, und Körper mit sauren Eigenschaften, die organischen Sulfon- oder Sulfosäuren, gebildet werden:

$$C_x\,H_y\,O_z + \underbrace{S\,O_3\,H \cdot O\,H}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{C_x\,H_{(y-1)}\,(S\,O_3\,H)\,O_z}_{\text{Sulfosäure}} + \underbrace{H_2\,O}_{\text{Wasser.}}$$

Um Hydroxylgruppen organischer Verbindungen durch Chlor zu ersetzen, lässt man auf dieselben Phosphorpentachlorid einwirken. Es entstehen neben dem Chlorsubstitutionsprodukt Phosphoroxychlorid und Salzsäure im Sinne der Gleichung:

$$\equiv C - OH + \underbrace{PCl_5}_{\text{Phosphorpentachlorid}} = \equiv C - Cl + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure.}}$$

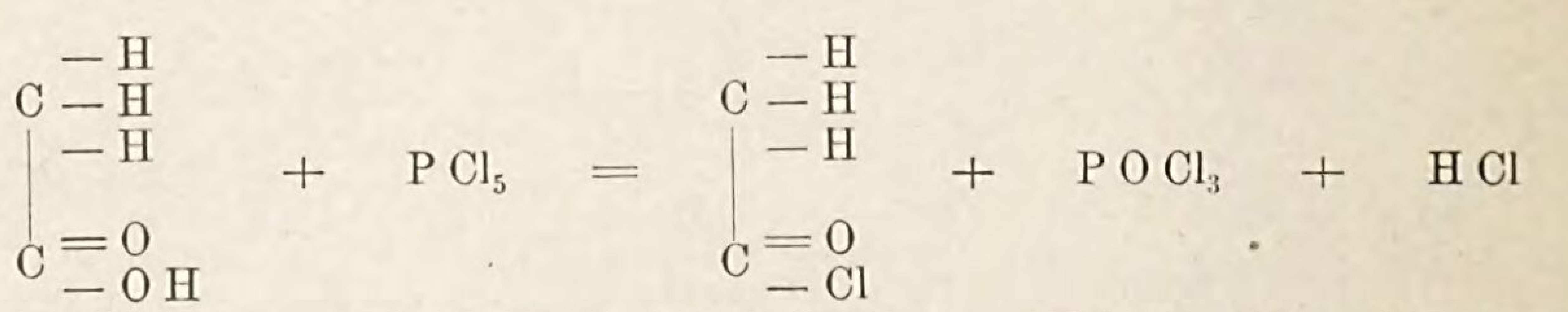
Ammoniak ist vielen organischen Verbindungen gegenüber unter gewöhnlichen Bedingungen ohne Einwirkung, d. h. verändert deren molekulare Zusammensetzung nicht. Unter geeigneten Umständen vermag es in Chlorsubstitutionsprodukten Chloratome herauszulösen und durch den Rest NH_2, die Amidgruppe, zu ersetzen. So wird z. B. Monochloressigsäure durch Einwirkung von Ammoniak in Amidoessigsäure übergeführt:



Monochloressigsäure — Ammoniak — Amidoessigsäure — Salzsäure.

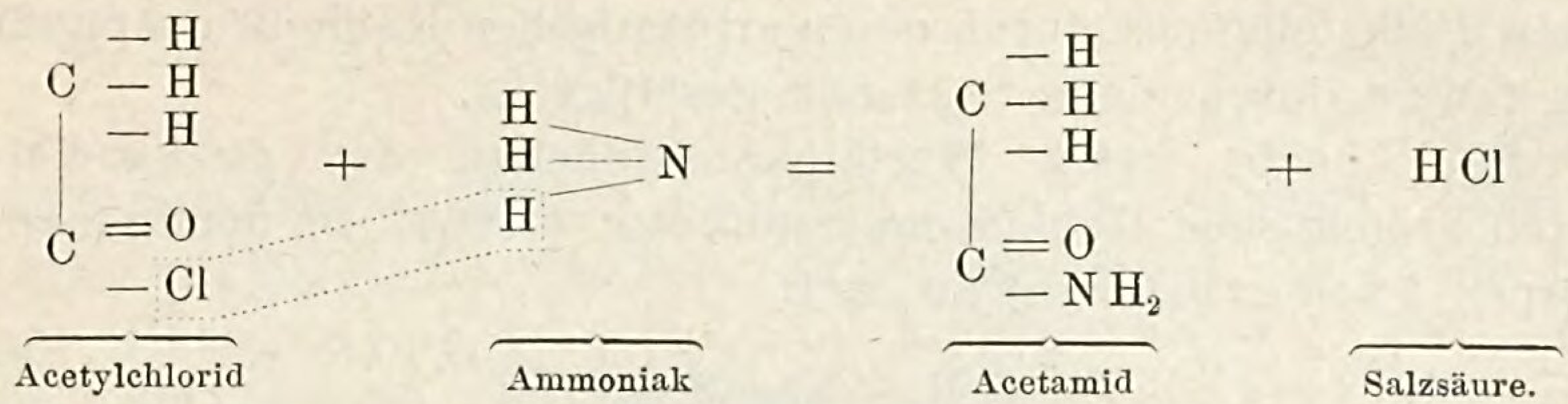
Ein Theil des Ammoniaks sättigt zunächst den sauren Rest der Monochloressigsäure, ein anderer Theil bildet mit der abgespaltenen Salzsäure Ammoniumchlorid.

Auch auf ein anderes Chlorsubstitutionsprodukt der Essigsäure, das Essigsäurechlorid, wirkt das Ammoniak in gleicher Weise ein. Wie wir gesehen, vermag Phosphorpentachlorid an Stelle von Hydroxylgruppen Chloratome in das Molekül eines organischen Körpers einzuführen. Aus Essigsäure entsteht hierbei Essigsäurechlorid (Acetylchlorid):



Essigsäure — Phosphorchlorid — Acetylchlorid — Phosphoroxychlorid — Salzsäure.

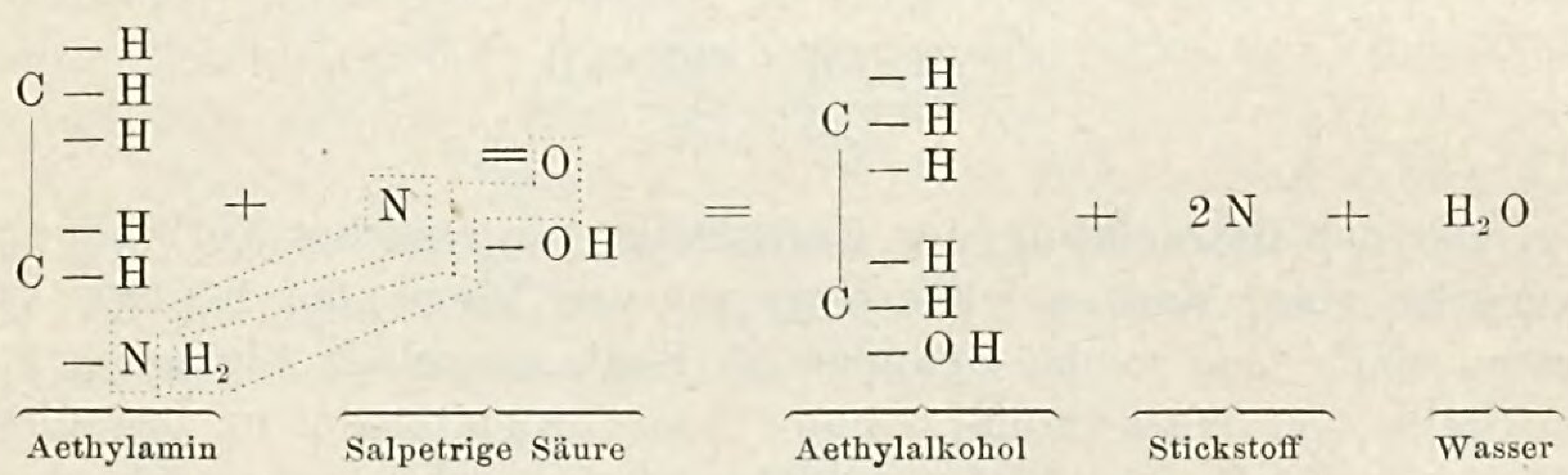
Bei Einwirkung von Ammoniak auf Acetylchlorid wird Essigsäureamid (Acetamid) gebildet:



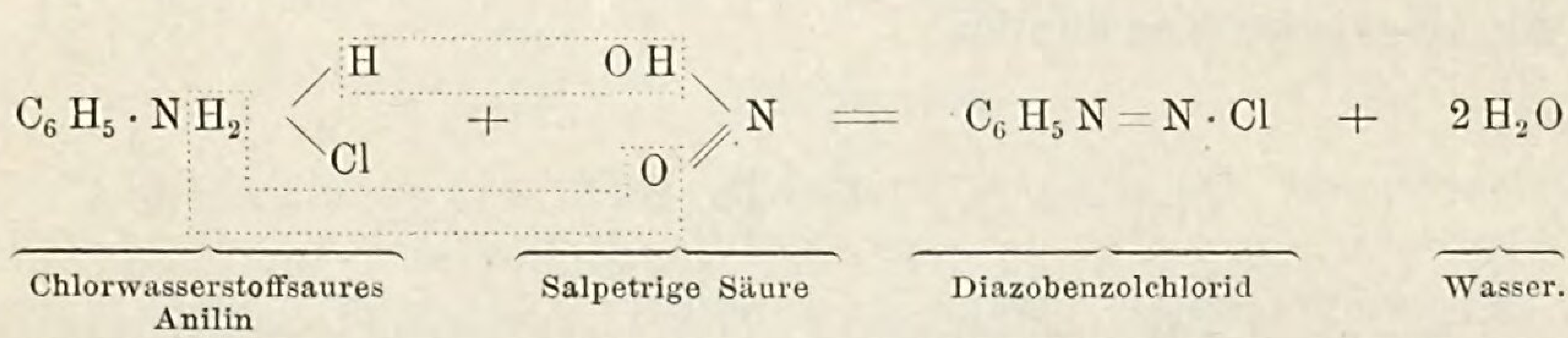
Während beim Behandeln von Monochloressigsäure mit Ammoniak eine Amidosäure erhalten wird, entsteht durch Einwirkung desselben auf Acetylchlorid ein Säureamid.

In der aromatischen Reihe lassen sich Amidoverbindungen auch leicht durch Reduktion von Nitrokörpern (mit nascirendem Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür und anderen Reduktionsmitteln) darstellen. Diese Amidoverbindungen sind von den entsprechenden Körpern der Fettreihe in mehrfacher Beziehung unterschieden, z. B. hinsichtlich der Einwirkung von salpetriger Säure.

Während letztere auf Amidokörper der Fettreihe in der Weise einwirkt, dass unter Entwicklung von Stickstoff an Stelle der Amidgruppe eine Hydroxylgruppe eintritt:



wird bei den aromatischen Amidoverbindungen zwar Wasser, aber nicht Stickstoff abgespalten. Letzterer bindet das Stickstoffatom der salpetrigen Säure im Sinne folgenden Bildes:



Die solcherart entstehenden Körper kennzeichnen sich durch die Gruppe

$$-N=N-$$

und werden deshalb Diazoverbindungen genannt, und zwar wenn, wie in dem vorliegenden Falle, die freie Werthigkeitseinheit des

einen Stickstoffatoms durch einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch einen Säurerest gesättigt ist.

Sind beide freien Werthigkeitseinheiten der Stickstoffatome durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt, so nennt man die Körper *Azoverbindungen*, z. B.

$$\underbrace{C_6H_5 - N = N - C_6H_5}_{\text{Azobenzol.}}$$

Die Azoverbindungen entstehen durch Reduktion der Nitrokörper in *alkalischer Lösung* (während in saurer Lösung Amidokörper gebildet werden).

Lässt man auf Diazoverbindungen nascirenden Wasserstoff einwirken, so wird die Doppelbindung der beiden Stickstoffatome gelöst, und man gelangt zu den *Hydrazinen*, deren einfachster aromatischer Vertreter das *Phenylhydrazin* ist:

$$C_6H_5NH - NH_2.$$

Aus den *Azokörpern* werden unter gleichen Bedingungen *Hydrazokörper* gebildet:

$$\underbrace{C_6H_5NH - NHC_6H_5}_{\text{Hydrazobenzol.}}$$

Bei der Betrachtung der Konstitution organischer Verbindungen bemerkt man, dass gewisse Gruppen von Elementen häufiger vertreten sind, dass solche Gruppen an Stelle einzelner Elemente, z. B. an Stelle von Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatomen in organische Körper zwanglos eingeführt werden können und bei verschiedenen Umsetzungen unverändert erhalten bleiben. Solche zusammenhängenden Gruppen oder Reste nennt man *Radikale*.

Der bereits erwähnte *Aethylalkohol* oder *Weingeist* besitzt die chemische Konstitution:

$$\begin{array}{l} C \equiv H_3 \\ | \\ C = H_2 \\ \quad - OH \end{array}$$

Der mit der Hydroxylgruppe $-OH$ verbundene einwerthige Rest $CH_3 . CH_2 -$ führt den Namen *Aethyl* und ist ein solches *Radikal*, welches ganz wie Kalium, Natrium u. s. w. in andere Verbindungen eintreten kann. Auch der einwerthige Rest des *Methylalkohols* oder *Holzgeistes* CH_3:

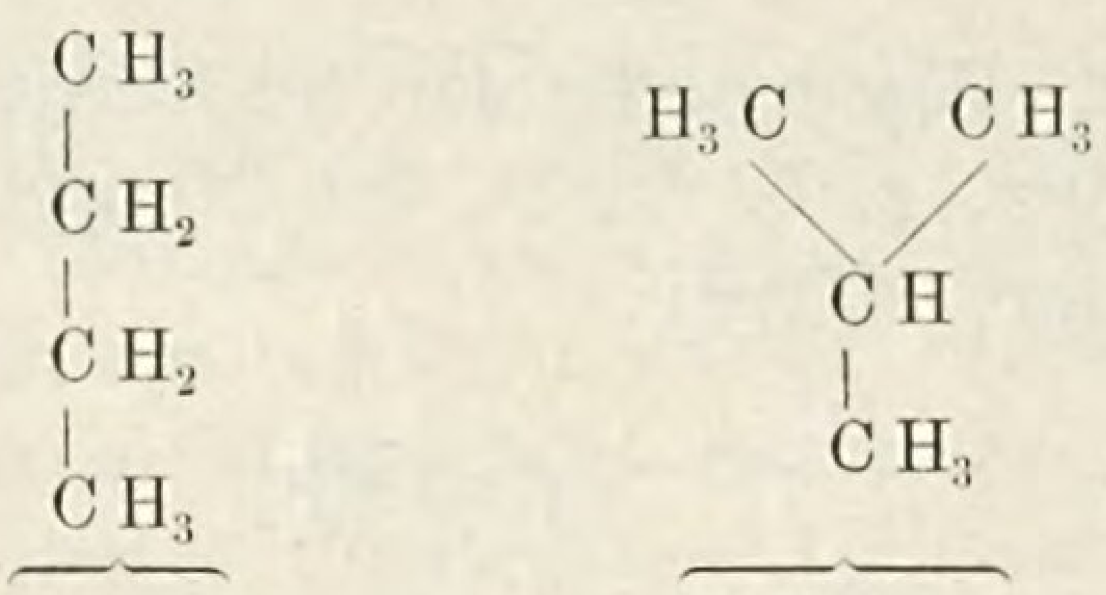
$$\begin{matrix} C \equiv H_3 \\ \quad -OH \end{matrix}$$

ist ein einwerthiges Radikal und wird Methyl genannt. Ausser den einwerthigen Radikalen, zu welchen ferner die bereits erwähnte Nitrogruppe ($-NO_2$) und Amidogruppe ($-NH_2$) gehören, giebt es auch zweiwerthige und dreiwerthige Radikale. Ein zweiwerthiges Radikal ist das Aethylen, $=C_2H_4$, ein dreiwerthiges das Allyl $\equiv C_3H_5$.

Die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heissen Alkoholradikale oder Alkyle; sie besitzen einen basischen Charakter und nehmen in Verbindungen daher meist die Stelle von Metallen ein, während die aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale, wie die für die organischen Säuren charakteristische Carboxylgruppe $-C{=O \atop -OH}$, Säureradikale heissen.

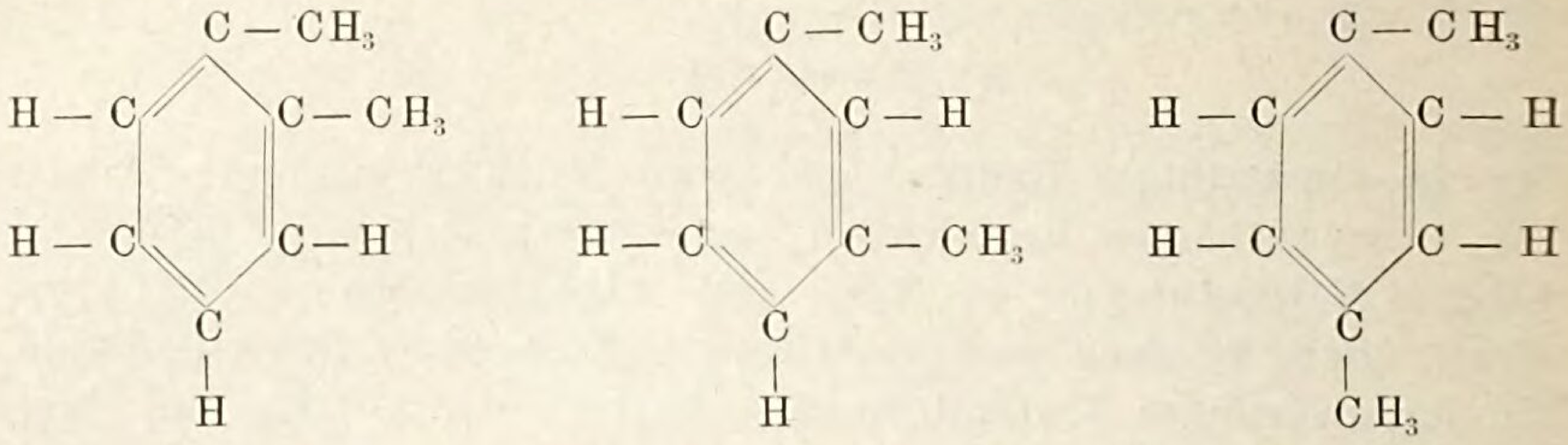
Je nach der verschiedenen Anordnung der einzelnen Atome im Molekül einer organischen Verbindung können Körper bei gleicher procentischer Zusammensetzung, gleicher empirischer Formel und gleicher Molekulargrösse verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. Man nennt solche Körper isomer.

Ein Beispiel der Isomerie liegt in dem Butan und Isobutan vor, deren verschiedenes physikalisches und chemisches Verhalten durch die in folgendem Bilde ausgedrückte verschiedene Anordnung der einzelnen Kohlenwasserstoffreste bedingt ist:



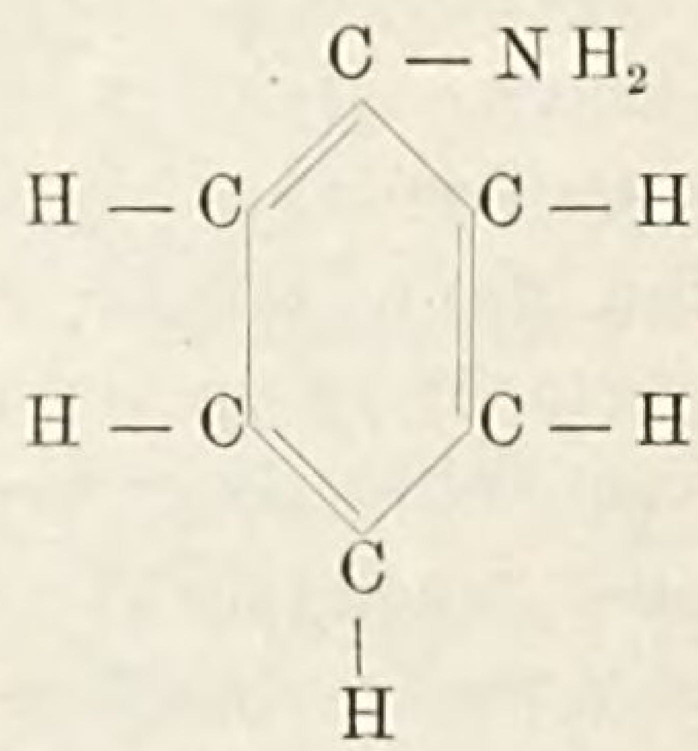
Butan Isobutan.

In der aromatischen Reihe entstehen, je nachdem benachbarte oder entferntere Wasserstoffatome des Benzolkernes durch Radikale ersetzt werden, sogenannte Stellungsisomere. So sind durch Eintritt von zwei Methylgruppen in den Benzolkern drei verschiedene Stellungsisomere möglich und bekannt:

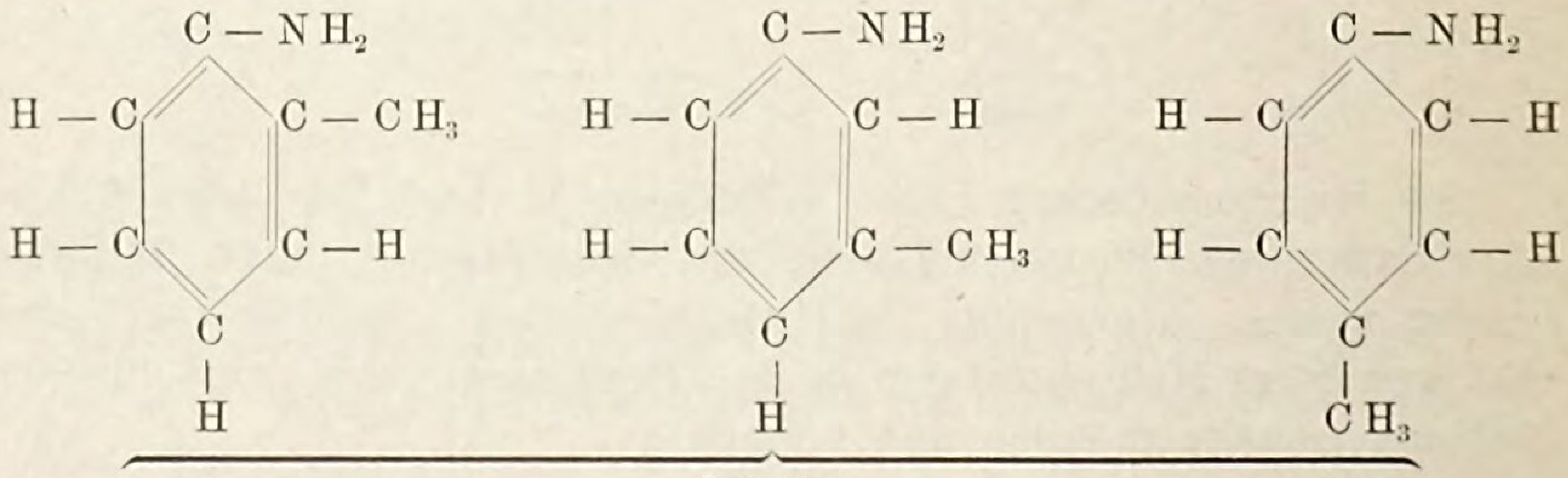


Die an Stelle von Wasserstoffatomen des Benzolkerns tretenden Radikale bilden die Seitenketten. In den soeben erwähnten drei Beispielen sind die Methylgruppen ($-CH_3$) die Seitenketten. Es können nun nicht nur Wasserstoffatome des Benzolkerns, sondern auch solche der Seitenketten durch andere Elemente oder Radikale ersetzt werden, wodurch eine weitere Reihe von Isomeriefällen möglich ist.

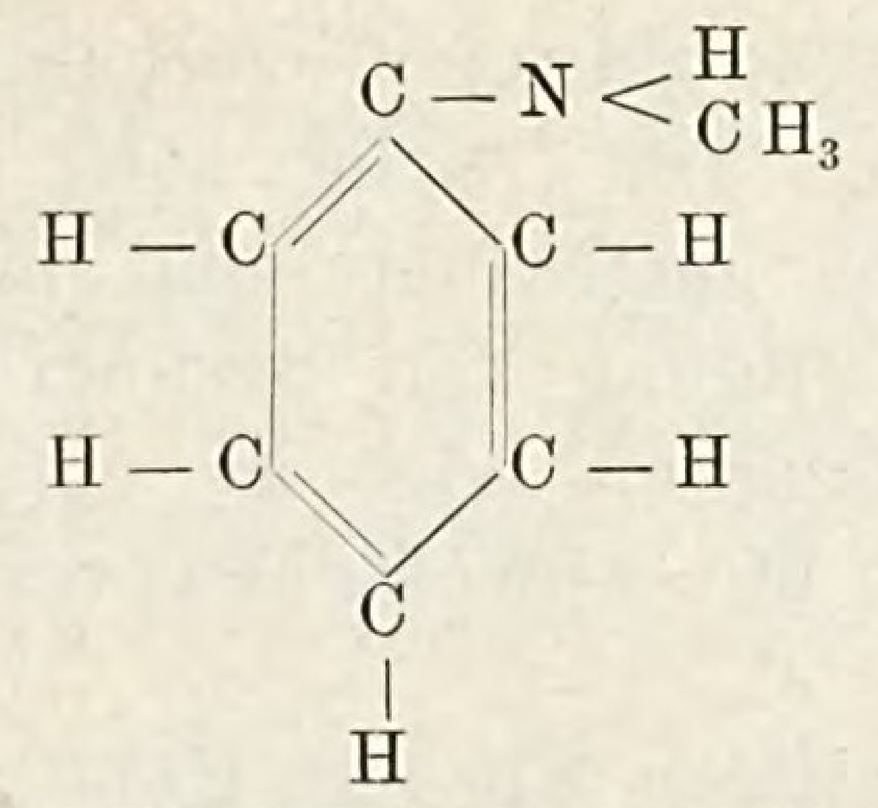
Ein Abkömmling des Benzols, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Amidogruppe ($-NH_2$) ersetzt ist, heisst Anilin:



Je nachdem nun Wasserstoffatome im Kerne oder in der Amidogruppe ersetzt werden, z. B. durch den Methylrest, entstehen verschiedene, aber isomere Körper:



Toluidine
(Anilin, im Benzolkern methylirt).



Methylanilin
(Anilin, in der Amidogruppe, also der Seitenkette methylirt).

Organische Verbindungen, welche zwar eine gleiche procentische Zusammensetzung besitzen, deren Molekulargrössen jedoch derartig verschieden sind, dass die Molekularformel der einen ein Vielfaches von der anderen Verbindung ist, heissen polymer, z. B.

Formaldehyd hat die Molekularformel	$C\,H_2\,O$	(n)
Essigsäure - - -	$C_2\,H_4\,O_2$	(2 n)
Milchsäure - - -	$C_3\,H_6\,O_3$	(3 n)
Traubenzucker - - -	$C_6H_{12}O_6$	(6 n).

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen besteht aus den wenigen Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die quantitative Bestimmung dieser Elemente (Elementaranalyse) geschieht in der Weise, dass in einem von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten, schwer schmelzbaren Glasrohr der betreffende organische Körper im Luft- oder Sauerstoffstrom verbrannt wird und die Verbrennungsgase über glühendes Kupferoxyd (oder Bleichromat) geleitet werden. Hierdurch findet eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd, des Wasserstoffs zu Wasser statt. Letzteres wird in einem vorgelegten Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohr zurückgehalten, während das Kohlendioxyd in einem mit Kalilauge beschickten Apparat (Liebig'schen Kugelapparat) aufgefangen wird. Durch Wägung der Apparate vor und nach der Verbrennung ermittelt man die entstandenen Mengen Kohlendioxyd einerseits und Wasser andererseits und berechnet daraus den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des organischen Körpers. Die Differenz wird als Sauerstoff in Rechnung gestellt, wenn die qualitative Analyse die Abwesenheit von Stickstoff oder anderen Elementen festgestellt hat.

Stickstoff weist man in organischen Körpern dadurch nach, dass man eine kleine Menge der Verbindung mit einem Stückchen metallischen Natriums in einem Glasröhrchen anfangs vorsichtig,

später stark glüht. War Stickstoff vorhanden, so hat eine Cyanbildung stattgefunden. Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit einer Ferro-Ferrisalzlösung versetzt. Die Bildung von Berlinerblau, kenntlich an einer Blaufärbung der Flüssigkeit oder an einem entstehenden blauen Niederschlag, beweist die Anwesenheit von Stickstoff in der organischen Verbindung.

Um in stickstoffhaltigen Körpern Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen, leitet man die Verbrennungsgase vor deren Austritt aus dem Verbrennungsrohr über glühende Kupferspiralen, welche etwa gebildete Stickstoffsauerstoffverbindungen derartig zerlegen, dass Stickstoff gasförmig entweicht und sowohl das Chlorcalcium-(Schwefelsäure-)Rohr, wie auch die Kalilauge, ohne gebunden zu werden, durchstreicht.

Der Nachweis anderer Elemente in organischen Verbindungen, sowie die quantitative Bestimmung jener und des Stickstoffs, die Aufstellung von Formeln auf Grund der gefundenen procentischen Zusammensetzung, die Bestimmung der Molekulargrösse einer Verbindung u. s. w. können in vorliegender Einführung in die Organische Chemie eine Berücksichtigung nicht finden. Wohl aber erscheint es angezeigt, auf zwei wichtige physikalische Hilfsmittel zur Erkennung und Bestimmung vieler organischer Verbindungen hinzuweisen, auch schon aus dem Grunde, weil das Arzneibuch f. d. D. Reich von denselben für eine Reihe medicinisch wichtiger Körper Gebrauch macht. Es sind dies die Bestimmungen des Schmelz- und Siedepunktes.

Durch Temperaturerhöhung wird eine grosse Zahl organischer Körper in ihrem Aggregatzustand verändert: feste Körper verflüssigen sich, flüssige gehen in Dampfform über, ohne hierbei eine Zersetzung zu erleiden. Andere organische Körper wieder lassen sich zwar durch Wärmezufuhr verflüssigen, können aber bei weiterer Erhitzung nicht unzersetzt in Dampfform übergeführt werden, sondern erleiden häufig unter Verkohlung eine durchgreifende Zersetzung. Eine dritte Klasse organischer Körper lässt sich durch Erhitzen auch nicht in den flüssigen Zustand überführen, sondern verkohlt bei stärkerer Wärmezufuhr unter Entstehung fremder flüchtiger Verbindungen.

Die Körper nun, welche sich unzersetzt schmelzen oder unzersetzt verflüchtigen lassen, können, weil der Eintritt des Schmelzens oder des Siedens bei einem feststehenden Temperaturgrad erfolgt, durch die Bestimmung desselben (Feststellung des Schmelz- und Siedepunktes) oftmals charakterisirt werden. Da begleitende Verunreinigungen solcher Körper mit feststehendem Schmelzpunkt

letzteren häufig verändern (erhöhen oder erniedrigen), so liegt in der Bestimmung des Schmelzpunktes zugleich eine Reinheitsprüfung für die betreffende organische Verbindung. Ein Gleiches gilt auch von der Bestimmung des Siedepunktes, welcher bei unreinen Körpern eine Schwankung zwischen mehreren Temperaturgraden zeigt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht leicht schmelzbare, dünnwandige Glasröhren zu feinen Röhrchen (*Kapillaren*) aus schmilzt das eine Ende derselben kurz ab und beschickt diese

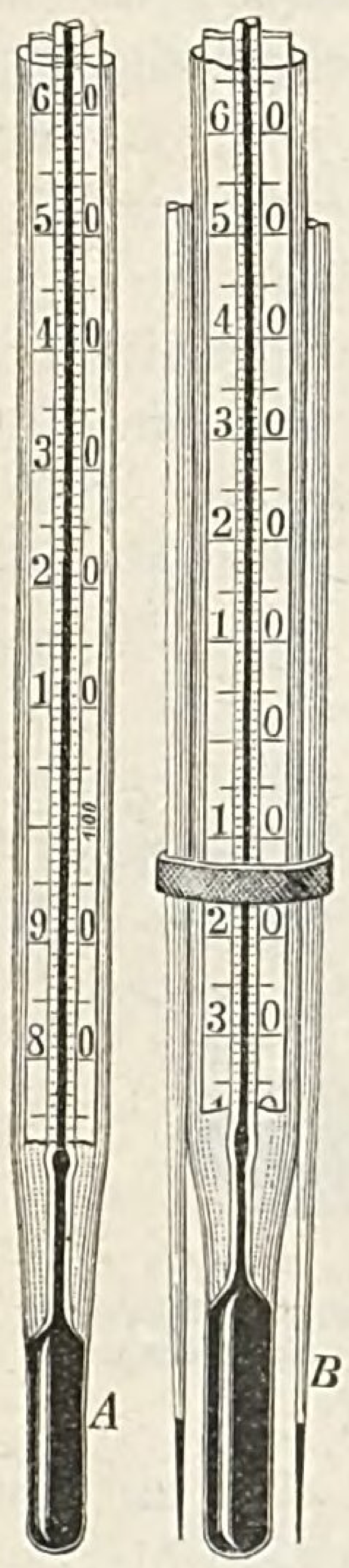


Fig 58. Thermometer für die Schmelzpunktbestimmung.

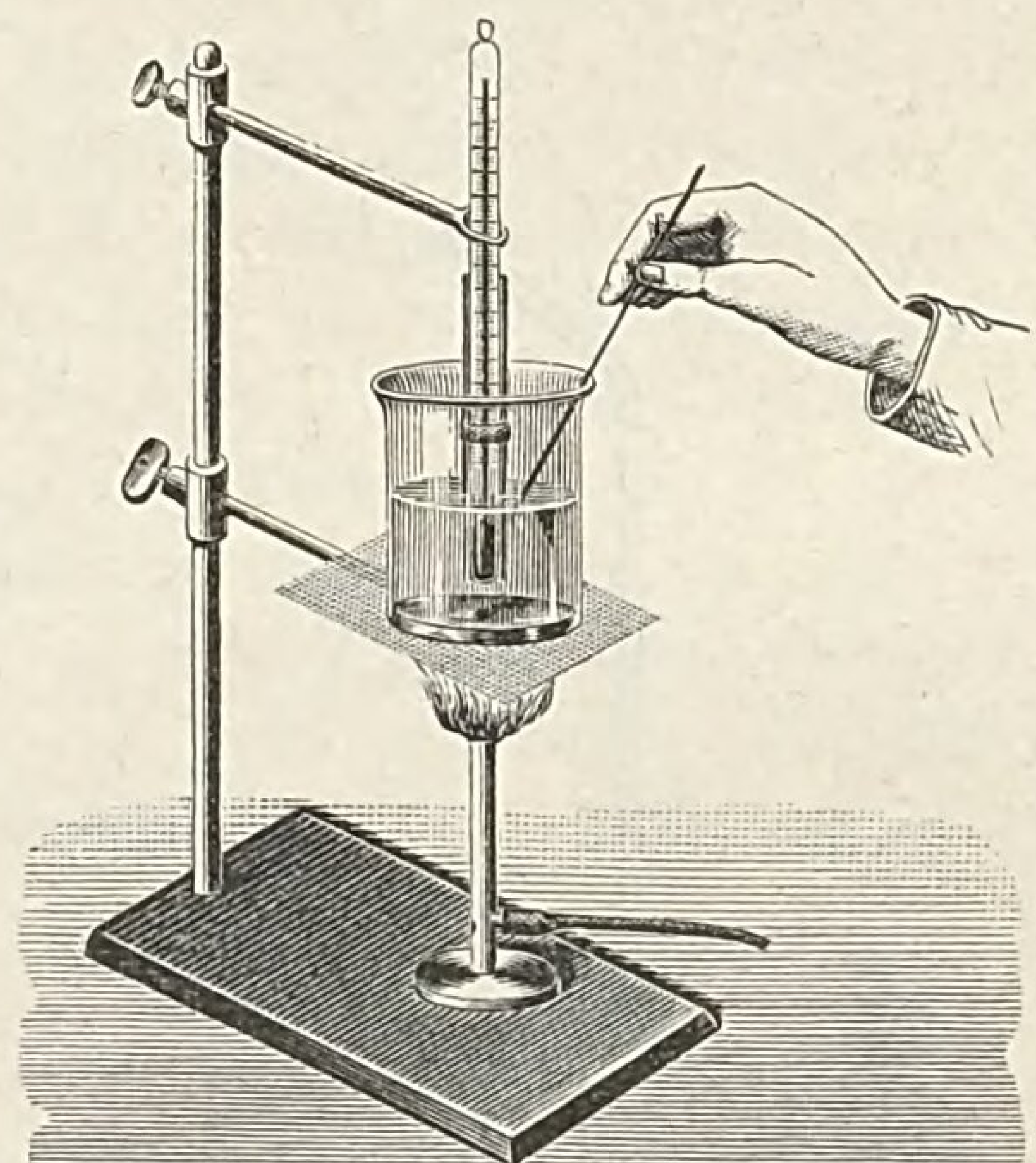


Fig. 59. Schmelzpunktbestimmung.

Röhrchen mit ein wenig des gut über Schwefelsäure oder im Trockenschrank ausgetrockneten, fein zerriebenen Körpers, dessen Schmelzpunkt bestimmt werden soll. Man befestigt ein oder zwei solcher „Schmelzpunktröhrchen“ mittels eines Gummiringes an ein Thermometer (s. Fig. 58, B), so dass der im Röhrchen sich befindende Körper in gleicher Höhe mit dem mittleren Theil des Quecksilbergefässes des Thermometers steht. Das Einfüllen des Pulvers in das Röhrchen geschieht, indem man das offene Ende desselben in den zu Pulver zerriebenen Körper eintaucht und hierauf durch sanftes Aufklopfen

des zugeschmolzenen Endes das Pulver nach und nach in dem Röhrchen bis zum geschlossenen Ende fortbewegt. Körper, welche einen hohen Schmelzpunkt besitzen, befestigt man an ein sog. Zincke'sches Thermometer, d. h. ein Thermometer, dessen Skala erst in der Nähe von + 100⁰ beginnt (Fig. 58, A).

Man senkt das Thermometer mit den Röhrchen entweder in destillirtes Wasser (für Körper, die unter 100⁰ schmelzen) oder in concentrirte reine Schwefelsäure (für Körper, die unter 180⁰ schmelzen) oder in geschmolzenes Paraffin (festes) (für Körper, die unter 300⁰ schmelzen) und erwärmt (Fig. 59). Um eine gleichmässige Erwärmung

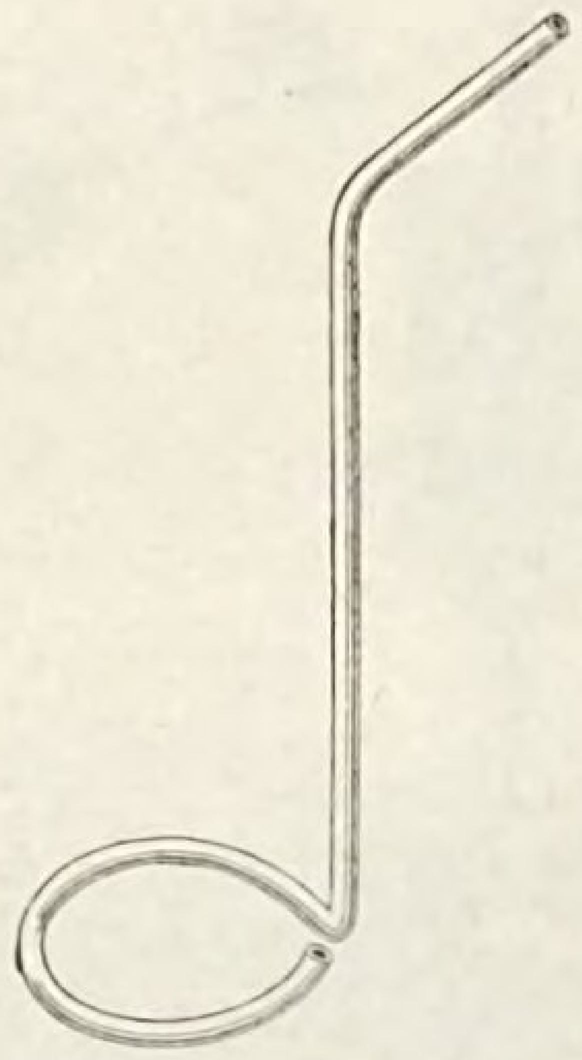


Fig. 60. Glaslöffel für die Schmelzpunktbestimmung.

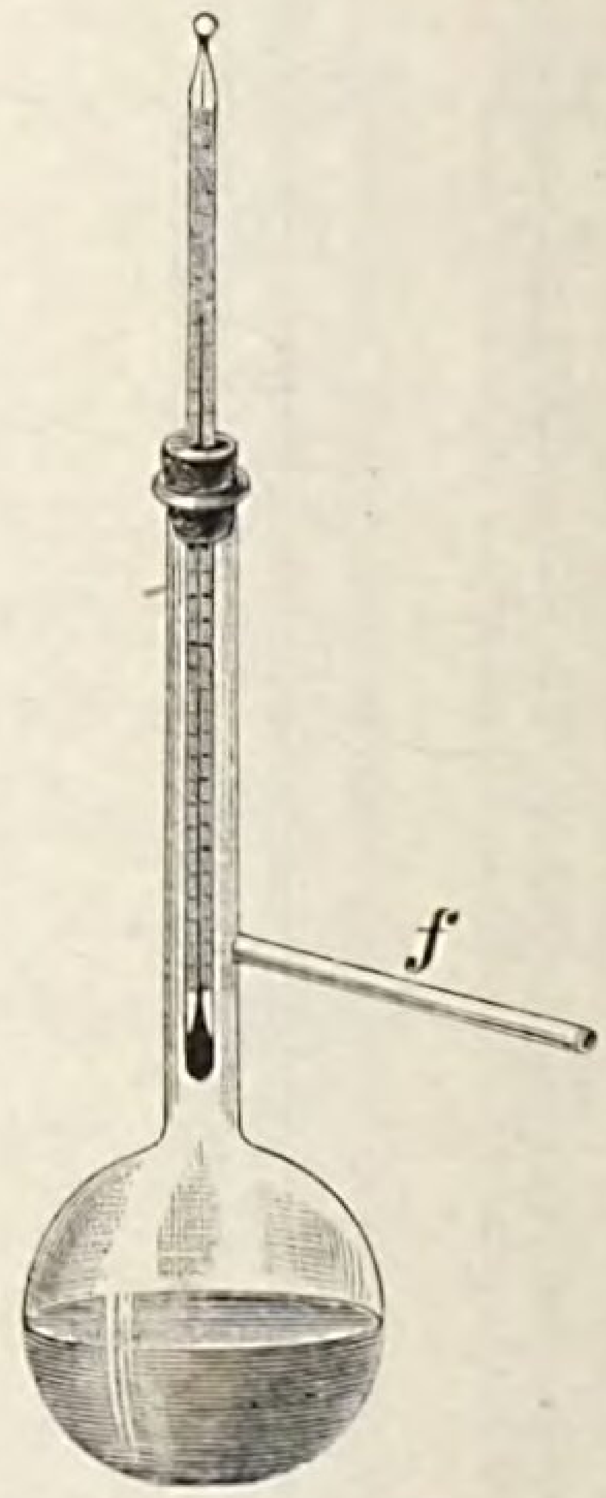


Fig. 61. Fraktionskölbchen für die Siedepunktbestimmung.

der Flüssigkeit zu bewirken, bewegt man dieselbe mit einem Glasstabe hin und her. Zweckmässiger noch benutzt man hierzu einen aus einem Glasstab gebogenen, unten zu einer Schlinge gekrümmten Löffel (Fig. 60), mit welchem man die Flüssigkeit durch Heben und Senken (das Thermometerrohr wird von der Schlinge umfasst) gleichmässiger durchmischen, also auch eine gleichmässig sich erhöhende Temperatur erzielen kann.

Kurz vor dem Schmelzen pflegt der Körper etwas zusammenzusintern, um sich dann plötzlich zu verflüssigen. In dem Augenblick, wo dies eintritt, liest man die Temperatur an der Thermometerskala ab und hat somit den Schmelzpunkt des betreffenden Körpers ermittelt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von Fetten, die sich

in der angegebenen Weise in die Kapillare nicht einfüllen lassen, benutzt man beiderseitig offene Röhrchen, taucht dieselben in das geschmolzene Fett ein und saugt eine kleine Menge auf. Man schmilzt sodann das eine Ende des Röhrchens zu und bestimmt den Schmelzpunkt nach dem Erstarren — zweckmässig erst nach 24stündiger Ruhe, innerhalb welcher Zeit das Fett gleichmässig wieder fest geworden ist.

Bestimmung des Siedepunktes. Hierzu benutzt man sog. Fraktionskölbchen (Fig. 61). Dieselben werden zur Hälfte mit der Flüssigkeit (oder auch dem festen Körper) gefüllt, deren Siedepunkt bestimmt werden soll. Man führt ein Thermometer durch einen durchbohrten Stopfen ein, so dass die Glaswandung des Kölbchenhalses nicht berührt wird. Das Quecksilbergefäss des Thermometers muss sich unterhalb der Abflussöffnung f befinden, damit es von dem Dampfe der in's Sieden gebrachten Flüssigkeit vollständig umhüllt wird. Man erwärmt vorsichtig mit einer Flamme, die aber nur die Flüssigkeit umspielen darf, um ein Ueberhitzen der oberen, die Flüssigkeit nicht umschliessenden Glaswandung zu verhindern, und liest die Temperatur auf der Thermometerskala ab, wenn bei ruhigem Sieden eine gleichmässige Destillation vor sich geht. Man verbindet das Abflussrohr f bei niedrig siedenden Flüssigkeiten mit einem Liebig'schen Kühler, bei hoch siedenden Flüssigkeiten nur mit einer längeren weiten Glasröhre.

A. Fettreihe.

I. Kohlenwasserstoffe.

a) Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine, Aethane.)

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind Abkömmlinge des Methans, in welchen Kohlenstoffatome stets nur mit je einer Werthigkeitseinheit unter einander verbunden sind. Da diese Verbindungen somit als vollständig gesättigt bezeichnet werden können, also die Grenze der Sättigung erreicht haben, heissen sie auch Grenzkohlenwasserstoffe. Die Bezeichnung Paraffine leitet sich ab von parum affinis (wenig verwandt), weil sie bei mittlerer Temperatur von einigen sonst stark wirkenden Körpern, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure nicht angegriffen werden.

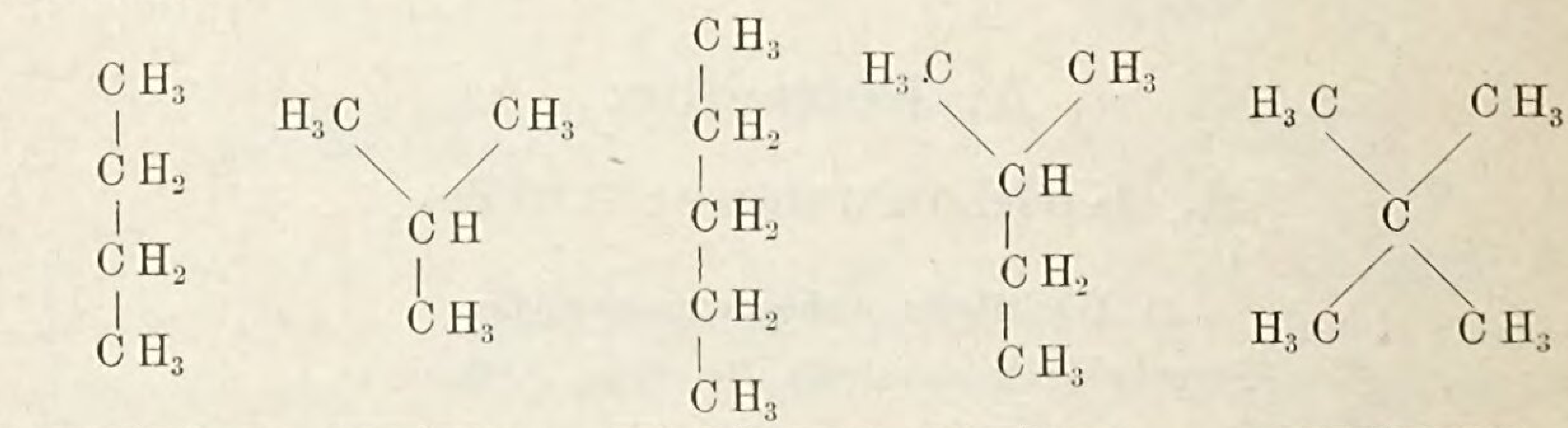
Gesättigte Kohlenwasserstoffe finden sich in der Natur weit ver-

breitet vor; ihre Bildung wird erklärt durch Zersetzung kohlenstoffreicher organischer Verbindungen bei Luftabschluss. Sie sind unter den bei der Fäulniss und Verwesung organischer Körper entstehenden Zersetzungsstoffen beobachtet worden, sowie bei der trockenen Destillation von Holz, Steinkohlen, Braunkohlen und bilden auch die Hauptbestandtheile des Erdöls oder Petroleums.

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe lassen sich in einer homologen Reihe zusammenstellen, deren Anfangsglied das Methan, CH_4, ist:

Methan	CH_4	Heptan	C_7H_{16}
Aethan	C_2H_6	Octan	C_8H_{18}
Propan	C_3H_8	Nonan	C_9H_{20}
Butan	C_4H_{10}	Decan	$C_{10}H_{22}$
Pentan	C_5H_{12}	Undecan	$C_{11}H_{24}$
Hexan	C_6H_{14}	Dodecan	$C_{12}H_{26}$ u. s. w.

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Mehr von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3. Findet dieser Ersatz in einem Endkohlenwasserstoffrest statt, so entstehen die normalen Aethane, im anderen Falle werden isomere Aethane gebildet. Während von den gesättigten Kohlenwasserstoffen C_2H_6 und C_3H_8 nur je eine Verbindung möglich ist, giebt es vom Butan bereits 2 Isomere, vom Pentan 3 Isomere, und so fort in steigender Mehrheit.



Normal-Butan — Isobutan — Normal-Pentan — Iso-Pentan — Tertiäres Pentan

2 isomere Butane — 3 isomere Pentane.

Methan, Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff, CH_4, entströmt an verschiedenen Stellen dem Erdboden; die heiligen Feuer von Baku am Kaspischen Meere sind brennendes Sumpfgas, dem andere Körper, wie Stickstoff, Kohlendioxyd, Dämpfe von Steinöl u. s. w. beigemengt sind. In Stein- und Braunkohlengruben entsteht es in Folge der langsamen Zersetzung der Kohlen und bildet, mit Luft gemengt, ein sehr explosives Gemisch, welches,

durch Grubenlichter entzündet, die gefürchteten schlagenden Wetter oder feurige Schwaden in Bergwerken hervorruft. Zur Abwendung der Gefahr der Entzündung solcher Grubengasgemische benutzt man in Bergwerken die Davy'sche Sicherheitslampe, eine mit feinem Drahtgeflecht umgebene Lampe.

Das Methan lässt sich auf künstlichem Wege darstellen

1. indem man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:

$$\underbrace{CS_2}_{\text{Schwefelkohlenstoff}} + \underbrace{2\,H_2S}_{\text{Schwefelwasserstoff}} + \underbrace{8\,Cu}_{\text{Kupfer}} = \underbrace{CH_4}_{\text{Methan}} + \underbrace{4\,Cu_2S}_{\text{Cuprosulfid;}}$$

2. indem man ein Gemenge von Natriumacetat (essigsaurem Natrium) und Natriumhydroxyd (man verwendet am besten Natronkalk $= 2\,NaOH + Ca(OH)_2$) erhitzt:

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COONa \end{array}}_{\text{Natriumacetat}} + \underbrace{\begin{array}{l} H \\ | \\ O - Na \end{array}}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{CH_4}_{\text{Methan}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat.}}$$

Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit schwach leuchtender Flamme brennt. Spec. Gew. = 0,559 (Luft = 1).

Aethan, C_2H_6, ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und findet sich unter den aus Steinölquellen entweichenden gasförmigen Körpern. Es bildet ein farbloses, mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme brennendes Gas und wird erhalten, indem man Methyljodid mit Natrium behandelt oder mit Zink auf gegen 150° erhitzt:

$$\text{a)}\quad \underbrace{2\,CH_3J}_{\text{Methyljodid}} + \underbrace{2\,Na}_{\text{Natrium}} = \underbrace{2\,NaJ}_{\text{Natriumjodid}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}}_{\text{Aethan}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{2\,CH_3J}_{\text{Methyljodid}} + \underbrace{Zn}_{\text{Zink}} = \underbrace{ZnJ_2}_{\text{Zinkjodid}} + \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}}_{\text{Aethan.}}$$

Propan, C_3H_8, kommt gleichfalls im rohen amerikanischen Erdöl vor und bildet ein farbloses, brennbares Gas.

Aus höheren Homologen der Methanreihe setzt sich im Wesentlichen das unter dem Namen Erdöl oder Petroleum bekannte, für den Haushalt und die Industrie so wichtige Naturerzeugniss zusammen.

Petroleum, Erdöl, Steinöl, Mineralöl, Bergöl, Naphta, Oleum Petrae, bildet eine leicht brennbare Flüssigkeit, die in verschiedenen Ländern des Erdballs, sowie in verschiedenen Gesteinsschichten sich findet. Die bedeutendsten Petroleumgebiete sind Pennsylvanien, welches den Handelsmarkt mit amerikanischem Petroleum hauptsächlich versorgt, und Baku nebst seiner Umgebung, wo das kaukasische Petroleum gewonnen wird.

Das rohe Erdöl wird durch Bohrbrunnen gefördert, aus welchen es entweder freiwillig ausfliesst oder durch Pumpen emporgehoben wird. Nach Engler ist die Bildung des Erdöls auf animalischen Ursprung zurückzuführen, indem Thierleiber, an bestimmten Stellen des Meeres zusammengeschwemmt, mit der Zeit von Kalk- und Thonschlamm bedeckt wurden und hiermit erhärteten. Unterlagen solche Sedimentärschichten späterem Druck, vielleicht verbunden mit Erhöhung der Temperatur, so waren die Bedingungen zur Entstehung des Erdöls gegeben. Die stickstoffhaltige Substanz ist rascher Fäulniss und Verwesung unterworfen, während die Fettbestandtheile eine grosse Beständigkeit besitzen. Dass aus Fetten unter hohem Druck und bei hoher Temperatur Kohlenwasserstoffe als Zersetzungsprodukte gebildet werden, welche mit denen des Petroleums grosse Uebereinstimmung zeigen, hat Engler durch den Versuch bestätigt gefunden.

Das rohe Erdöl wird, bevor es zu Leuchtzwecken in den Verkehr gelangt, einer Reinigung unterworfen und von begleitenden Körpern befreit, die ihrerseits wiederum eine wichtige Anwendung finden. Die Reinigung des rohen Erdöls geschieht durch fraktionirte Destillation, d. h. die bei verschiedenen Temperaturen destillirenden Einzelbestandtheile werden gesondert aufgefangen.

Bei der Destillation des Rohpetroleums entweichen zunächst gasförmige Kohlenwasserstoffe (Cymogen u. a.), welche in Amerika als Heizmaterial benutzt werden. Die bei den verschiedenen Temperaturen aufgefangenen Körper heissen:

Petroleumäther, zwischen 50° und 60° siedend,
Petroleumbenzin, zwischen 60° und 80° siedend,
Ligroin, zwischen 80° und 120° siedend,
Putzöl, zwischen 120° und 150° siedend,
Leuchtpetroleum, Siedepunkt 150° bis 270°,
Schmieröl, Möring's Oel, 270° bis 300° siedend,
Paraffin, Vaselin, Siedepunkt über 300°.

Petroleumäther, Aether Petrolei, bildet eine farblose, leicht bewegliche und leicht entzündliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloro-

form, fetten und ätherischen Oelen ist er mischbar. Unter Einwirkung des Lichtes und der Luft nimmt er Sauerstoff auf, wodurch der Siedepunkt und das specifische Gewicht erhöht werden.

Der Petroleumäther besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Pentan, C_5H_{12} und Hexan, C_6H_{14} und besitzt ein spec. Gew. 0,660 bis 0,670.

Petroleumbenzin, Benzin, Brönner'sches Fleckwasser, ist in seinen Eigenschaften dem Petroleumäther ähnlich, besitzt aber einen höheren Siedepunkt, ein höheres specifisches Gewicht (0,680 bis 0,700) und besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen Hexan, C_6H_{14} und Heptan, C_7H_{16}.

Das Benzin, welches mit dem aus Steinkohlentheer gewonnenen aromatischen Kohlenwasserstoff Benzol, C_6H_6 nicht verwechselt werden darf, findet eine ausgedehnte Anwendung als Fleckwasser (zur „chemischen Wäsche").

Auch die nachfolgenden höher siedenden Destillate Ligroin und Putzöl werden zu ähnlichen Zwecken wie das Benzin, das Putzöl auch zum Reinigen von Maschinentheilen, zum Lösen von Asphalt, Kautschuk, zur Herstellung von Lacken u. s. w. gebraucht.

Leuchtpetroleum, Erdöl, Steinöl, raffinirtes Petroleum, wird unter sehr wechselnder Bezeichnung in den Verkehr gebracht und bildet eine farblose, oder schwach gelbliche, bläulich fluorescirende, unangenehm riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt zwischen 150^0 und 270^0 liegt, und deren spec. Gew. 0,790 bis 0,810 beträgt.

Es besteht im Wesentlichen aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe C_9H_{20} bis $C_{15}H_{32}$, und soll von niedrig siedenden Kohlenwasserstoffen, deren Anwesenheit bei Verwendung zu Leuchtzwecken eine Explosionsgefahr bedingt, frei sein.

Das früher unter dem Namen Oleum petrae, Ol. petrae italicum, Bergöl, Bergnaphta officinelle Petroleum kam aus Italien zu uns, neuerdings auch aus Galizien, Siebenbürgen, Rumänien und bildet eine klare, gelbliche oder röthliche, bläulich fluorescirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,75 bis 0,85. Es besteht aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, welchen aromatische Kohlenwasserstoffe und harzartige Stoffe beigemischt sind. Das russische Petroleum (Kaukasisches Erdöl, Erdöl von Baku) besteht neueren Untersuchungen zufolge aus gegen 80 Proc. Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}, den Naphtenen. Ausserdem finden sich darin aromatische Kohlenwasserstoffe und kleine Mengen sauerstoffhaltiger Körper.

Paraffin kommt in dem Erdöle gelöst vor und wird in fester Form, durch Verdunstung des Erdöls entstanden, als Erdwachs oder Ozokerit in verschiedenen Gegenden (Galizien, in der Moldau,

in Siebenbürgen u. s. w.) angetroffen. Auch bei der trockenen Destillation von Braunkohlen oder Torf wird Paraffin erhalten. Das aus dem amerikanischen Erdöl gewonnene besteht nur aus Kohlenwasserstoffen der Methanreihe, wahrscheinlich $C_{20}H_{42}$ bis $C_{27}H_{56}$, während das aus Ozokerit und aus den Destillationsprodukten der Braunkohlen hergestellte neben jenen Kohlenwasserstoffen auch ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe enthält.

Aus dem Erdöl wird Paraffin gewonnen, indem man die hochsiedenden Antheile stark abkühlt, worauf das Paraffin auskrystallisirt. Das aus dem Erdöl gewonnene Weichparaffin heisst Vaselin oder Cosmolin.

Zur Gewinnung des Paraffins aus dem Braunkohlentheer wird derselbe unter Hinzufügung einer kleinen Menge Aetzkalk einer nochmaligen Destillation unterworfen und das Destillat je nach dem Siedepunkte in einen paraffinarmen und einen paraffinreichen Antheil zerlegt. Letzterer wird zur Befreiung von organischen Basen und Säuren zunächst mit Schwefelsäure, dann mit Natronlauge behandelt und schliesslich nochmals destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich dann das Paraffin beim Abkühlen in Schuppen aus. Als Nebenprodukte werden hierbei flüssige Antheile (Mineralöle, Paraffinöle) erhalten.

Das Paraffin bildet nach seiner völligen Reinigung einen geruchlosen, durchscheinenden, glänzenden Körper von bläulich-weisser Farbe. Je nach seiner Herkunft schmilzt das Paraffin zwischen 40^0 und 85^0. Das aus Ozokerit bereitete Paraffin besitzt einen hohen Schmelzpunkt (70^0 bis 85^0), während die aus Erdöl abgeschiedenen Paraffine meist einen niedrigen Schmelzpunkt haben.

Die Paraffinsorten finden eine mannigfaltige Anwendung (zur Herstellung von Kerzen, zum Durchtränken von Papier, Holz, Gips, als Schmiermittel, als Ersatz des gelben und weichen Wachses [Ceresin aus Ozokerit], zur Bereitung der Paraffinsalbe des Arzneibuches u. s. w.).

Paraffinum solidum, Festes Paraffin. Hierunter versteht das Arzneibuch ein weisses Ceresin, d. h. einen aus gebleichtem Ozokerit gewonnenen Körper, welcher bei 74^0 bis 80^0 schmilzt und eine feste, weisse, mikrokrystallinische, geruchlose Masse bildet.

Paraffinum liquidum, Flüssiges Paraffin, wird nach dem Arzneibuch aus den über 360^0 siedenden Antheilen des Petroleums gewonnen und ist eine farblose, klare, nicht fluorescirende, ölartige Flüssigkeit ohne Geruch und Geschmack, welche mindestens das specifische Gewicht 0,880 haben soll.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Th. festen Paraffins und 4 Th.

des flüssigen erhält man das Unguentum Paraffini, die Paraffinsalbe des Arzneibuches, welche an Stelle des Vaselins zur Bereitung verschiedener Salben Verwendung findet und deshalb auch künstliches Vaselin genannt wird.

b) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Olefine.)

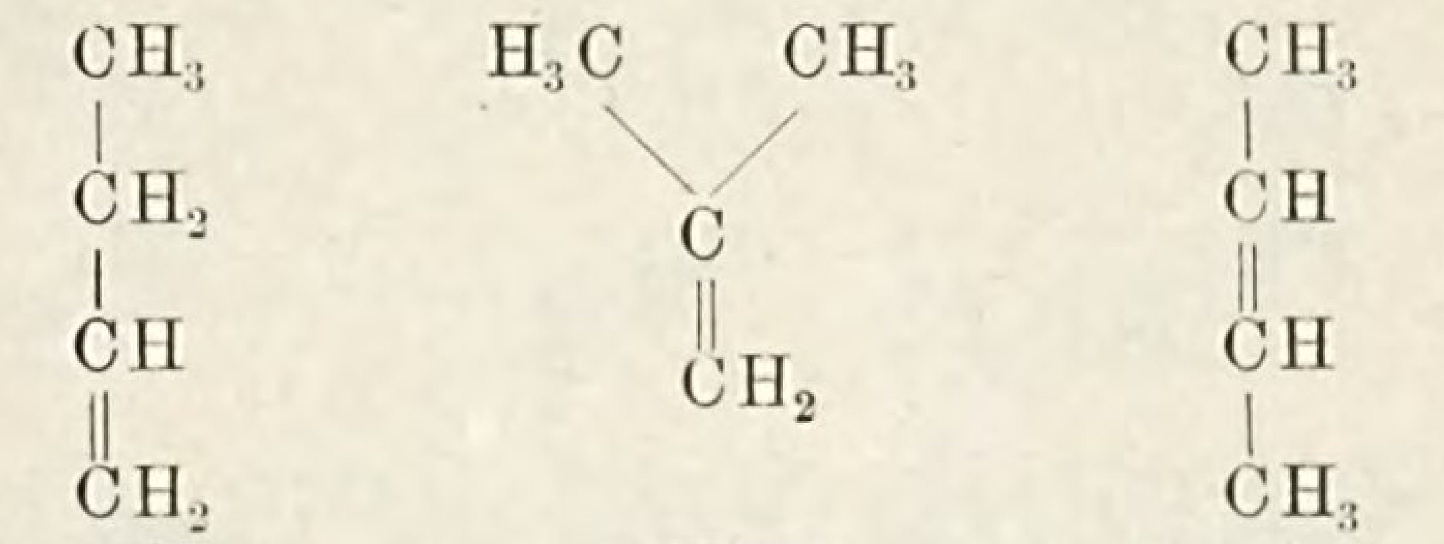
In den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind, wie bereits früher mitgetheilt, Kohlenstoffatome mit zwei oder drei Werthigkeitseinheiten unter einander gebunden. Kohlenwasserstoffe mit doppelter Bindung gehören der Aethylenreihe an:

Aethylen $CH_2 = CH_2$

Propylen $CH_3 - CH = CH_2$

Butylen $CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$.

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Mehr von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Substitution eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3. Findet diese Substitution stetig in dem Endkohlenwasserstoffrest derselben Richtung statt, so entstehen die normalen Aethylene, im anderen Falle werden isomere Aethylene gebildet. Während von dem ungesättigten Kohlenwasserstoff C_3H_6 nur eine Verbindung möglich ist, sind vom Butylen drei Isomere bekannt, welche als α, β und γ Butylen bezeichnet werden:



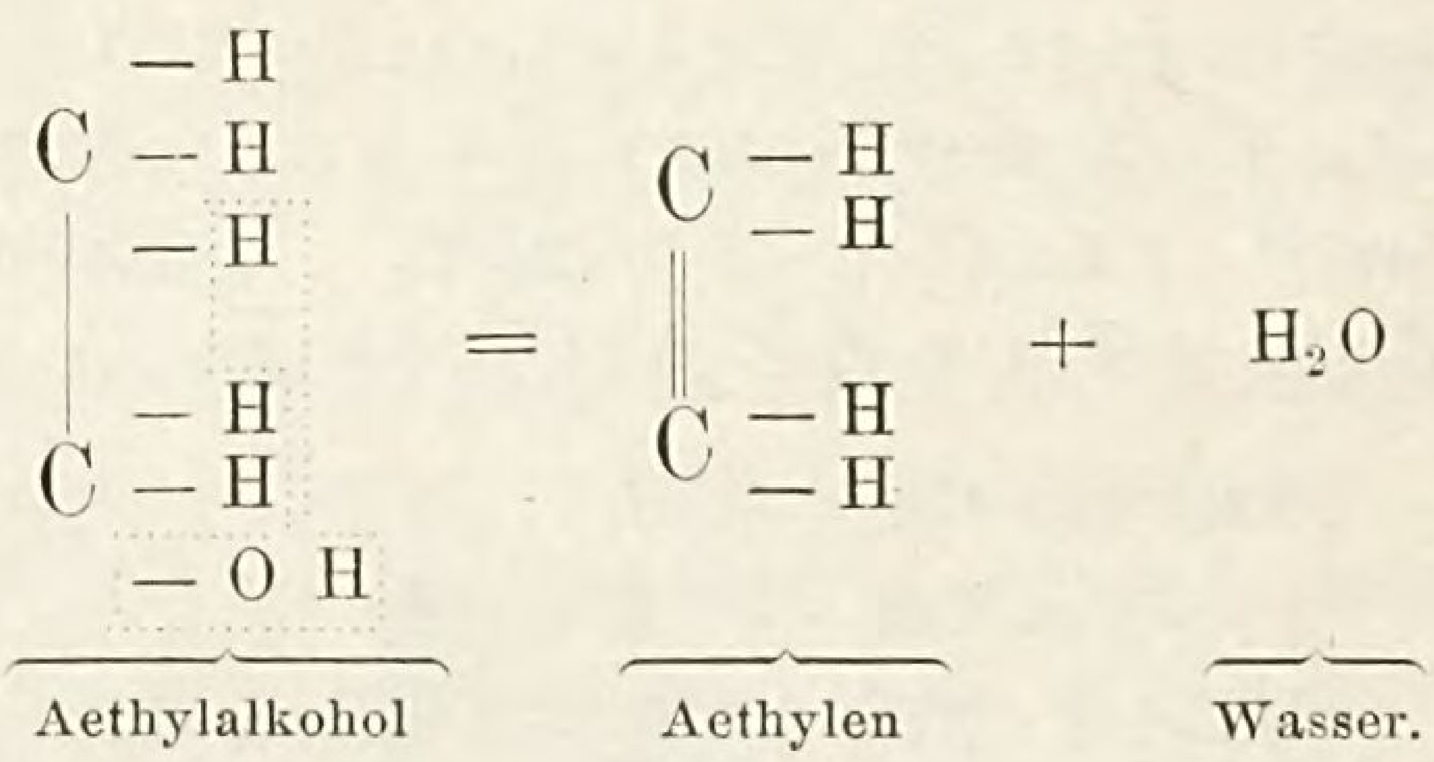
α Butylen β Butylen γ Butylen.

Mit den Halogenen geben die Glieder der Aethylenreihe Additionsprodukte von ölartiger Beschaffenheit, weshalb die Aethylene auch Oelbildner oder Olefine heissen.

In der Acetylenreihe, welche hier nicht eingehender betrachtet werden soll, sind Kohlenstoffatome mit drei Werthigkeitseinheiten unter einander verbunden:

Acetylen $CH \equiv CH$.

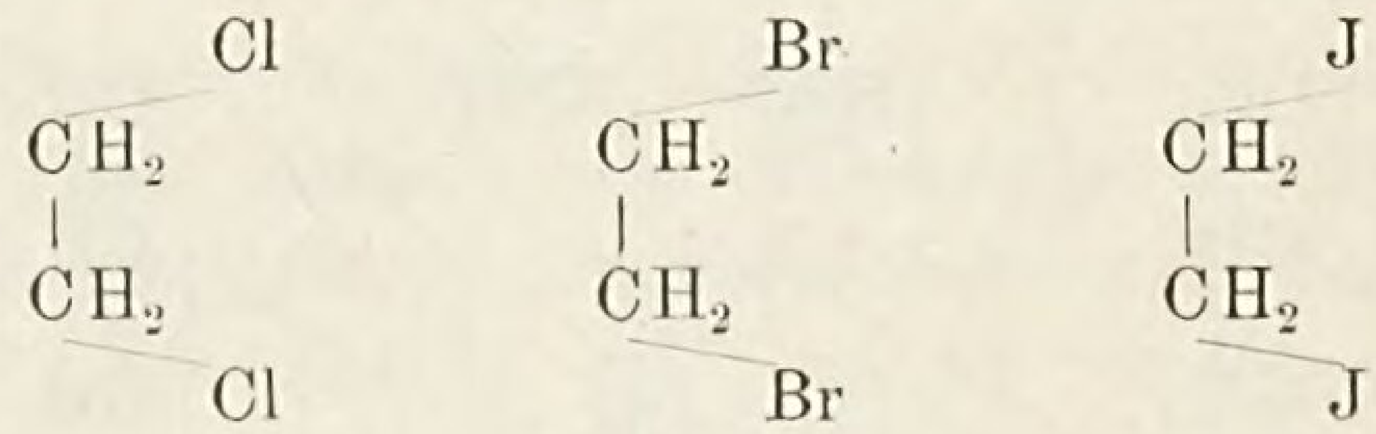
Aethylen, Oelbildendes Gas, C_2H_4, ist ein Bestandtheil des Leuchtgases und entsteht bei der trockenen Destillation von ameisensauren und essigsauren Salzen, von Fetten und vielen anderen organischen Verbindungen. Seine praktische Darstellung geschieht durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aethylalkohol in der Wärme. Die Schwefelsäure wirkt hierbei wasserentziehend auf den Aethylalkohol ein:



Nebenher bilden sich bei dieser Reaktion kleine Mengen Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid, welche durch vorgelegte Waschflaschen, mit Natronlauge beschickt, zurückgehalten werden.

Das Aethylen ist ein farbloses, schwach ätherisch riechendes Gas, das angezündet mit leuchtender Flamme brennt.

Lässt man auf das Gas Chlor oder Brom oder Jod einwirken, so lagern sich diese Elemente an die Kohlenstoffatome an, indem sie die doppelte Bindung der letzteren aufheben und Aethylenchlorid, Aethylenbromid oder Aethylenjodid bilden:



Von diesen Verbindungen finden die beiden ersteren medicinische Verwendung, und zwar das Aethylenchlorid unter dem Namen Elaylum chloratum oder Liquor hollandicus als örtliches Anästhetikum. Es ist eine farblose, ätherisch riechende, süss schmeckende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,2545 bei 15°. Das Aethylenbromid, Aethylenum bromatum, welches zu äusserlichen Zwecken gebraucht wird, darf nicht verwechselt werden mit dem Aethylbromid oder Aether bromatus des Arzneibuches, welcher später eine Erwähnung finden wird.

Während die soeben betrachteten Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen durch Anlagerung (Addition) von Halogen-

atomen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden sind, können auch auf dem Wege der Substitution Halogenabkömmlinge gebildet werden.

c) Halogenabkömmlinge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe.

Die Ersetzung von Wasserstoffatomen in den Kohlenwasserstoffen durch Halogenatome geschieht durch Einwirkung der Halogene unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Lässt man auf Aethan Chlor einwirken, so entsteht Monochloräthan:

$$\begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}=H_2\\-H\end{array}\end{array} + \begin{array}{c}Cl\\ \\ Cl\end{array} = \begin{array}{l} C\equiv H_3 \\ | \\ C\begin{array}{l}=H_2\\-Cl\end{array}\end{array} + HCl.$$

Hierbei wird jedoch meist ein Gemisch mehrerer Substitutionskörper erhalten, weshalb man besonders zur Gewinnung einfach halogensubstituirter Körper (der Monohalogensubstitutionsprodukte) andere Verfahren wählt.

Die Darstellung der letzteren geschieht am besten, indem man gasförmigen Halogenwasserstoff oder Halogenverbindungen des Phosphors auf einsäurige Alkohole (s. später!) einwirken lässt:

$$\text{a)}\quad \underbrace{C_2H_5.OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{C_2H_5Cl}_{\substack{\text{Aethylchlorid}\\ \text{(Monochloräthan)}}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

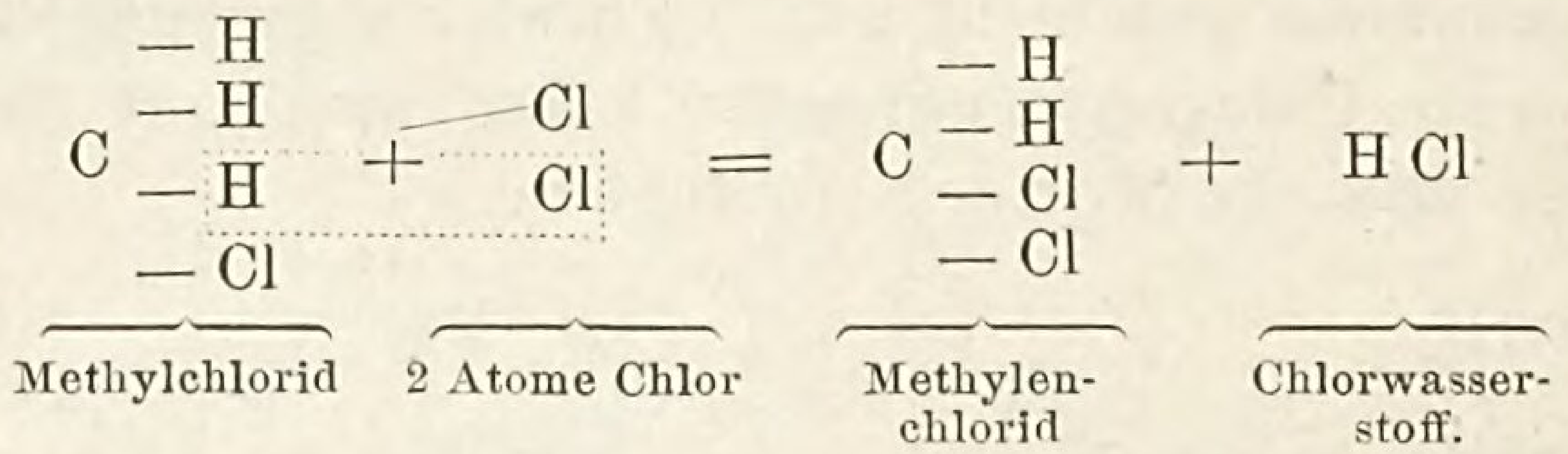
$$\text{b)}\quad \underbrace{\begin{array}{l}C_2H_5.OH\\C_2H_5.OH\\C_2H_5.OH\end{array}}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{PJ_3}_{\text{Phosphortrijodid}} = \underbrace{3\,C_2H_5J}_{\substack{\text{Aethyljodid}\\ \text{(Monojodäthan)}}} + \underbrace{H_3PO_3}_{\substack{\text{Phosphorige}\\ \text{Säure.}}}$$

Die Gewinnung einfach halogensubstituirter Körper durch Behandeln von Olefinen mit Halogenwasserstoff ist bereits erwähnt:

$$\underbrace{\begin{array}{c}CH_2\\ \Vert\\ CH_2\end{array}}_{\text{Aethylen}} + \underbrace{\begin{array}{c}H\\ |\\ Br\end{array}}_{\text{Bromwasserstoff}} = \underbrace{\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CH_2Br\end{array}}_{\substack{\text{Aethylbromid}\\ \text{(Monobromäthan).}}}$$

Zur Darstellung von zweifach halogensubstituirten Körpern (der Dihalogensubstitutionsprodukte) der Methanreihe kann man auf Olefine Halogenatome einwirken lassen, wobei, wie wir beim Aethylen gesehen haben, die Halogenatome unter Aufhebung

der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome sich anlagern. Man kann aber auch durch Behandeln von Monohalogensubstitutionsprodukten mit Halogen zweifach halogensubstituirte Körper erhalten, denn hat einmal das Halogen substituirend in das Molekül eines Kohlenwasserstoffes eingegriffen, so lässt sich die Ersetzbarkeit anderer Wasserstoffatome leichter durchführen:



In gleicher Weise lassen sich auch drei- oder mehrfach halogensubstituirte Körper der Methanreihe gewinnen, doch sind noch eine grosse Anzahl anderer Darstellungsverfahren bekannt, deren Einzelaufführung hier nicht der Platz ist.

Von Halogenabkömmlingen der Methanreihe, welche in medicinisch-pharmaceutischer Hinsicht wichtig sind, kommen folgende in Betracht:

Dichlormethan, CH_2Cl_2,
Trichlormethan, $CHCl_3$ — Tribrommethan, $CHBr_3$ —
Trijodmethan, CHJ_3,
Monochloräthan, C_2H_5Cl — Monobromäthan, C_2H_5Br.

Dichlormethan, Methylenchlorid, Methylenum chloratum, CH_2Cl_2. Man gewinnt diesen als Anästheticum benutzten Körper aus dem nächst höher chlorirten Methan, dem Trichlormethan (Chloroform) durch Behandeln desselben mit nascirendem*) Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) und Reinigung durch mehrmalige Destillation:

$$\underbrace{CHCl_3}_{\text{Trichlormethan}} + \underbrace{2H}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{CH_2Cl_2}_{\text{Methylenchlorid}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Das Methylenchlorid bildet eine farblose, eigenthümlich süsslich riechende, bei 40 bis 41° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,345 bei 15°, welche angezündet mit grün gesäumter Flamme brennt.

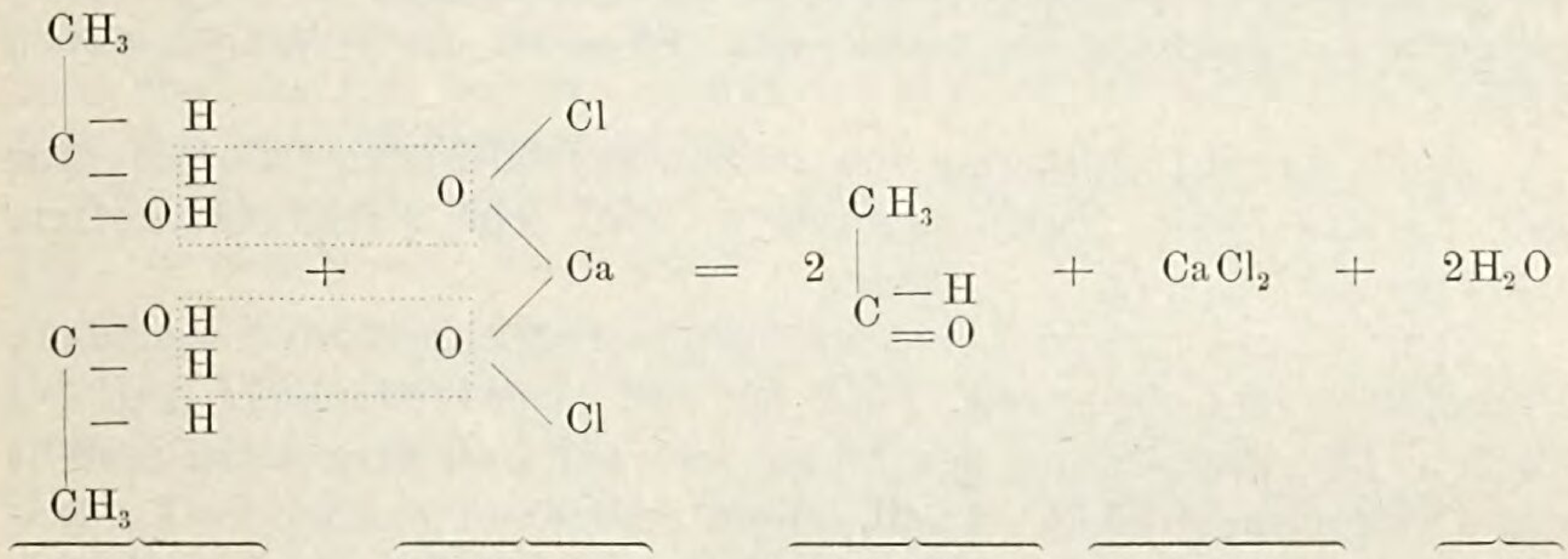
Trichlormethan, Chloroform, Formyltrichlorid, Chloroformium, $CHCl_3$. Die Darstellung dieses wichtigen Körpers ge-

*) Unter nascirendem Wasserstoff oder Wasserstoff in statu nascendi versteht man frisch entwickelten Wasserstoff, dem im Augenblick des Entstehens Gelegenheit gegeben ist, auf andere Körper einzuwirken, wodurch seine Wirkungsfähigkeit bedeutend erhöht wird.

schieht, indem man Aethylalkohol (oder Aceton, oder essigsaure Salze) mit Chlorkalk der Destillation unterwirft.

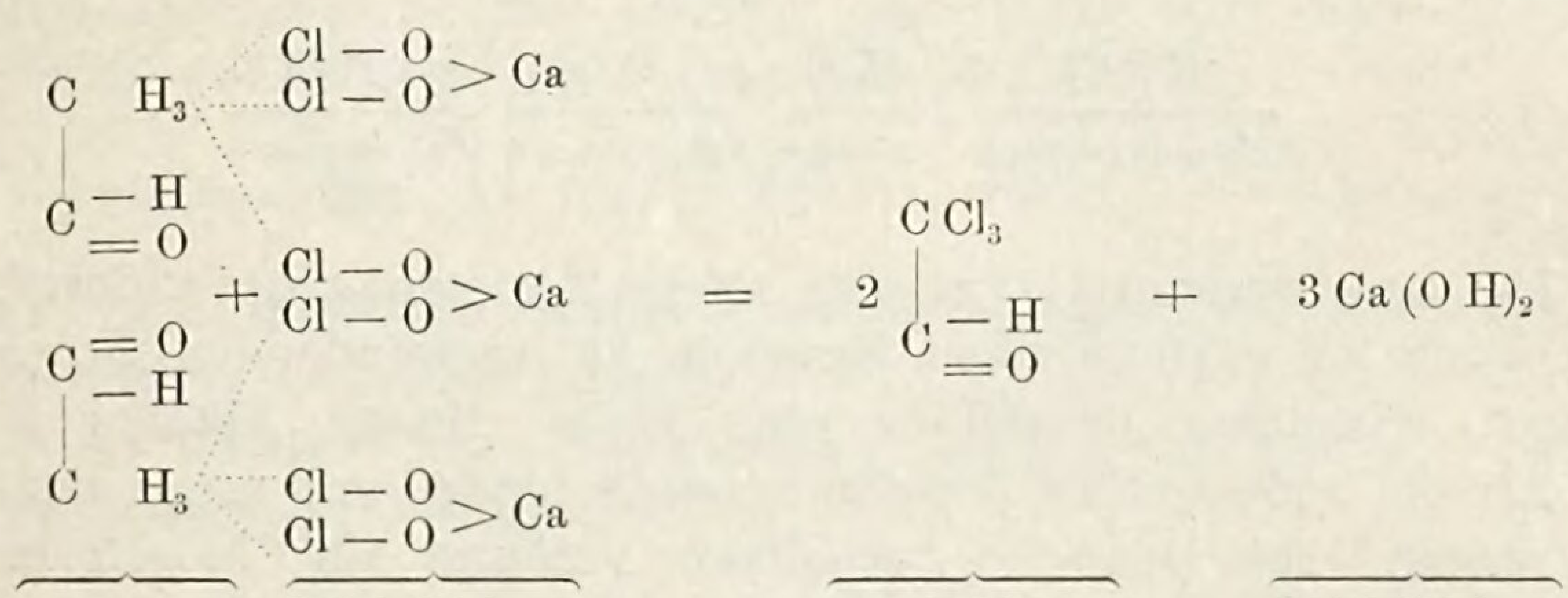
Zu dem Zwecke werden 50 Th. Chlorkalk (mit 30 Proc. wirksamem Chlor) in eine durch Dampf zu heizende Destillirblase gegeben, welche 200 Th. Wasser enthält. Nach sorgfältiger Mischung fügt man 7,5 Th. fuselfreien 90 procentigen Alkohols hinzu, erwärmt auf 45° und sorgt (unter Umständen durch Kühlung) dafür, dass die nunmehr eintretende Selbsterwärmung nicht 60° überschreitet. Hierauf destillirt man bei einer Temperatur von 65 bis 70° ab, wäscht das destillirte Chloroform mit Wasser, lässt es 24 Stunden mit Aetzkalkstücken an einem dunklen Orte stehen, entwässert es vollständig mit Calciumchlorid und destillirt es bei einer 65° nicht überschreitenden Temperatur.

Das Calciumhypochlorit des Chlorkalks wirkt auf den Aethylalkohol oxydirend ein, indem sich vermuthlich zunächst Aldehyd bildet:



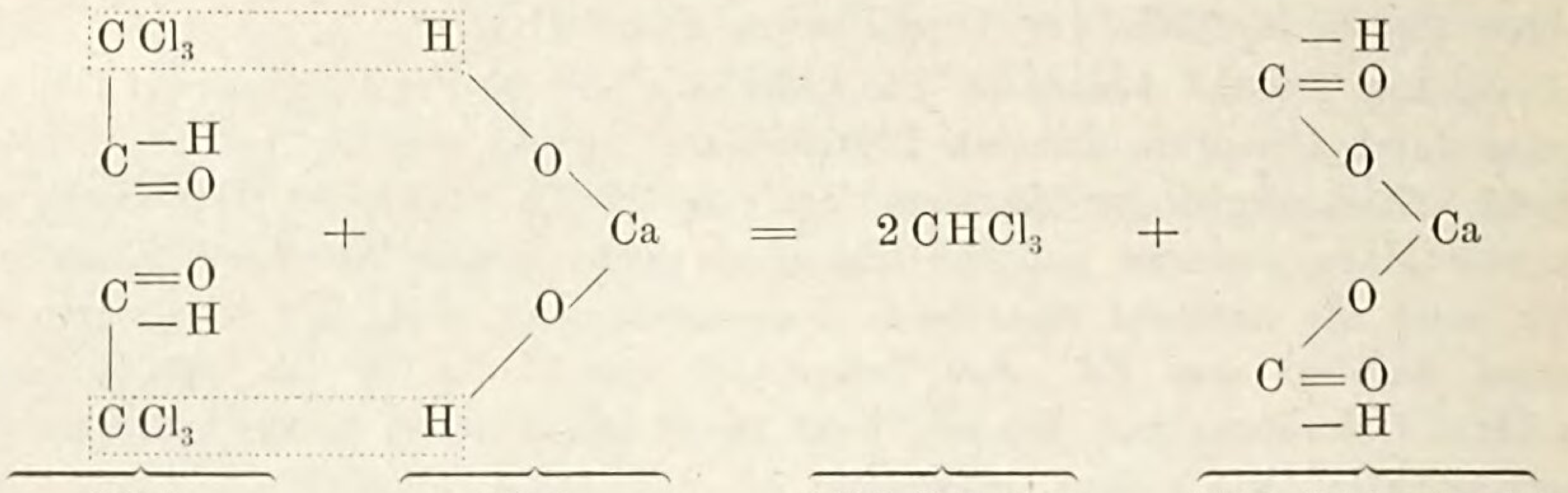
2 Mol. Aethylalkohol | 1 Mol. Calciumhypochlorit | 2 Mol. Aldehyd | 1 Mol. Calciumchlorid | 2 Mol. Wasser.

Auf den Aldehyd wirkt weiteres Calciumhypochlorit chlorirend ein, indem Trichloraldehyd (Chloral) entsteht:



2 Mol. Aldehyd | 3 Mol. Calciumhypochlorit | 2 Mol. Trichloraldehyd | 3 Mol. Calciumhydroxyd.

Der Trichloraldehyd wird durch Einwirkung des Calciumhydroxyds in Chloroform übergeführt:



2 Mol. Trichloraldehyd — 1 Mol. Calciumhydroxyd — 2 Mol. Chloroform — 1 Mol. Calciumformiat (ameisensaures Calcium).

Um ein von begleitenden Verunreinigungen möglichst freies Chloroform zu gewinnen, lässt man nach dem Pictet'schen Verfahren ein zuvor durch mehrmalige Rectifikation gereinigtes Präparat bei hohen Kältegraden (— 70 bis — 100°) ausfrieren und giesst von dem festen reinen Chloroform den nicht krystallisirten Theil ab.

Auch durch Destillation von reinem krystallisirten Chloralhydrat mit Kalium- oder Natriumhydroxyd wird ein reines Chloroform (Chloralchloroform) erhalten.

Das Chloroform bildet eine farblose, bewegliche, süsslich riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,502 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 62,05°. Der Einwirkung des Lichts und der Luft ausgesetzt, zerfällt das Chloroformmolekül schnell, indem erstickend riechendes Kohlenoxychlorid (Phosgengas), Chlor, Salzsäure und Kohlensäure auftreten:

$$\text{a)}\quad \underbrace{2\,CHCl_3}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{2\,COCl_2}_{\text{Kohlenoxychlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{COCl_2}_{\text{Kohlenoxychlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{2\,HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}}$$

Um zu verhindern, dass eine solche Zersetzung des Chloroforms bei einem zu medicinischen Zwecken zu verwendenden Präparate eintritt, fügt man demselben eine kleine Menge Alkohol hinzu, welcher die auftretenden Zersetzungsstoffe bindet und somit unschädlich macht. Das Deutsche Arzneibuch verlangt ein Chloroform mit einem spec. Gew. von 1,485—1,489, welches durch Zusatz von ca. 1 Proc. Alkohol erreicht wird. Der Siedepunkt eines mit 1 Proc. Alkohol versetzten Chloroforms liegt zwischen 60,27 und 61,6°.

Das Chloroform soll im Dunkeln aufbewahrt werden.

Tribrommethan, Bromoform, Formyltribromid, $CHBr_3$. Zur Darstellung wird Kalkmilch (8 Th. Aetzkalk und 40 Th. Wasser)

mit 20 Th. Brom in der Kälte gesättigt und nach dem Hinzufügen von 3,5 Th. Aceton der Destillation unterworfen.

Das Bromoform bildet eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende, sehr schwere Flüssigkeit. Das spec. Gew. beträgt 2,775 bei 14,5°. Der Siedepunkt liegt bei 150°.

Trijodmethan, Jodoform, Formyltrijodid, CHJ_3, wird bei der Einwirkung von Jod auf wässerigen Aethylalkohol bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien gebildet.

Darstellung. Man löst 2 Th. krystallisirten Natriumcarbonats in 8 Th. Wasser, fügt 1 Th. Aethylalkohol von 90 Proc. hinzu, erwärmt im Wasserbade auf 80° und trägt nach und nach 1 Th. zerriebenes Jod ein. Die braune Färbung verschwindet allmählich, und nach dem Erkalten der Flüssigkeit hat sich das Jodoform in Krystallen abgeschieden. Dieselben werden mit wenig kaltem Wasser auf einem Filter abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier getrocknet. Nach dieser Methode der Darstellung hat etwa nur der fünfte Theil des Jods Jodoform gebildet, während der Rest als Natriumjodid und -jodat sich in der Mutterlauge befindet.

Das Jodoform bildet kleine, gelbe, glänzende Blättchen, welche bei 119° schmelzen, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es besitzt einen eigenthümlichen, an Safran erinnernden Geruch, welcher durch einige ätherische Oele, auch durch Cumarin verdeckt wird. Spec. Gew. = 2,0. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich und wird von 50 Th. kalten, 10 Th. siedenden 90procentigen Alkohols und 5,2 Th. Aether aufgenommen.

Monochloräthan, Aethylchlorid, Aether chloratus, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$, wird durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf gut gekühlten, absoluten Alkohol erhalten und bildet eine leicht flüchtige (Siedepunkt = 12°), ätherisch riechende Flüssigkeit.

Monobromäthan, Aethylbromid, Aether bromatus, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}$, erhält man durch Destillation eines Gemisches von Aethylalkohol, Schwefelsäure und Kaliumbromid.

Beim Mischen von Aethylalkohol mit Schwefelsäure entsteht zunächst Aethylschwefelsäure:

$$\underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{HHSO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{C_2H_5.HSO_4}_{\text{Aethylschwefelsäure}}$$

welche durch Kaliumbromid zu Monobromäthan und saurem schwefelsaurem Kalium umgesetzt wird:

$$\underbrace{C_2H_5 \, HSO_4}_{\text{Aethylschwefelsäure}} + \underbrace{K \, Br}_{\text{Kaliumbromid}} = \underbrace{C_2H_5Br}_{\text{Monobromäthan}} + \underbrace{KHSO_4}_{\text{Kaliumdisulfat.}}$$

Der besseren Haltbarkeit wegen versetzt man das als Anästheticum benutzte Monobromäthan mit einer kleinen Menge Alkohol. Das vom Deutschen Arzneibuch für Aether bromatus verlangte spec. Gew. 1,450 entspricht einem Präparate mit ca. 1 Proc. Alkohol. Es ist eine ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit. Im Dunkeln aufzubewahren.

II. Alkohole.

Mit dem Namen Alkohole bezeichnet man eine Gruppe von Körpern, die als Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen betrachtet werden können, und zwar in welchen Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen vertreten sind. Nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in einsäurige (einatomige) und mehrsäurige (mehratomige) ein. Die von den gesättigten oder Grenzkohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole bezeichnet man als Grenzalkohole, die von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen sich ableitenden Alkohole als ungesättigt.

a) Grenzalkohole.

Uebersicht der wichtigsten Grenzalkohole.

1. Einsäurige.

Methylalkohol, CH_3OH (Methan, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist).
Aethylalkohol, C_2H_5OH (abzuleiten vom Aethan).
Propylalkohol, C_3H_7OH (abzuleiten vom Propan).
Butylalkohol, C_4H_9OH (abzuleiten vom Butan).
Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$ (abzuleiten vom Pentan).

2. Zweisäurige.

Glykolalkohol, $\begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix}$ (abzuleiten vom Aethan, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, in welchem zwei Wasserstoffatome durch Hydroxyle ersetzt sind).

3. Dreisäurige.

$$\text{Glycerin, } \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \text{ (abzuleiten vom Propan } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{, in welchem drei Wasser-}$$

stoffatome durch Hydroxyle ersetzt sind).

4. Viersäurige.

$$\text{Erythrit } \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$$

5. Sechssäurige.

$$\text{Mannit } \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH. \end{array}$$

Die einsäurigen Alkohole werden, je nachdem das die Hydroxylgruppe enthaltende Kohlenstoffatom mit ein oder mehreren Kohlenstoffatomen direkt verbunden ist, in drei verschiedene Klassen eingetheilt, in primäre, sekundäre, tertiäre.

Bei den primären Alkoholen findet sich das Hydroxyl an einem endständigen Kohlenstoffatom. Bei den sekundären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom noch mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden. In den tertiären Alkoholen ist das die Hydroxylgruppe gebunden haltende Kohlenstoffatom noch mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden:

Die primären Alkohole sind daher durch die Gruppe $-C \begin{array}{l} = H_2 \\ - OH \end{array}$,

die sekundären durch die Gruppe $=C \begin{array}{l} - H \\ - OH \end{array}$,

die tertiären durch die Gruppe $\equiv C - OH$ gekennzeichnet:

$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \begin{array}{l} = H_2 \\ - OH \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C \begin{array}{l} - H \\ - OH \end{array} \\ | \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C - C - OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$
Aethylalkokol (primär)	sekundärer Propylalkohol	tertiärer Butylalkohol.

Methylalkohol, Holzgeist, CH_3OH, kommt im freien Zustande in den Früchten verschiedener Heracleumarten vor, sowie im Gaultheriaöl als Salicylsäureäther. Er bildet sich bei der trockenen

Destillation des Holzes und findet sich daher im Holzessig, aus welchem er durch fraktionirte Destillation gewonnen werden kann.

Man stumpft die Essigsäure des Holzessigs mit Aetzkalk ab und destillirt $^1/_{10}$ von der Gesammtflüssigkeit ab. Das Destillat wird durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk nach und nach entwässert, bis schliesslich nur noch Methylalkohol neben Aceton übergeht. Man behandelt dieses Gemisch mit Calciumchlorid, mit welchem der Methylalkohol eine krystallisirende Verbindung eingeht, und bewirkt dadurch eine Trennung vom Aceton. Unterwirft man die Verbindung Calciumchlorid-Methylalkohol einer Destillation mit Wasser, so findet eine Zerlegung jener Verbindung statt, und Methylalkohol destillirt, welcher durch wiederholte Destillation über Aetzkalk entwässert wird.

Der Methylalkohol bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Weingeist ähnlich riechende, brennbare Flüssigkeit von brennendem Geschmack. Der Siedepunkt liegt bei 66°, das spec. Gew. beträgt 0,7997 bei 15°.

Aethylalkohol, Alkohol, Weingeist, Spiritus Vini, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 . OH \end{matrix}$, kommt im freien Zustande vor in den Früchten von Heracleumarten, von Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium und bildet sich bei der geistigen oder alkoholischen Gährung verschiedener Zuckerarten. Durch die Lebensthätigkeit niederer pflanzlicher Organismen (Hefe)*) zerfällt der Traubenzucker in Alkohol und Kohlendioxyd:

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Traubenzucker}} = \underbrace{2\,C_2H_5 . OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Diese Umsetzung verläuft nicht völlig glatt; gegen 6 Proc. Zucker werden bei der Gährung theilweise in andere Körper, wie Fuselöl, Glycerin, Bernsteinsäure umgewandelt und dienen theilweise auch zur Ernährung und Fortpflanzung der niederen Organismen, zur Bildung von Cellulose, Fett, Eiweissstoffen.

Nicht alle Zuckerarten zerfallen durch die Thätigkeit der Hefe direkt in dem angegebenen Sinne. Direkt gährungsfähig sind z. B. Traubenzucker und Fruchtzucker, nicht direkt (indirekt) gährungsfähig Rohrzucker und Milchzucker. Letztere beiden Zuckerarten können aber in gährungsfähigen Zucker umgewandelt, invertirt, werden, indem man sie z. B. mit verdünnten Säuren in der Wärme behandelt. Aber auch schon durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung sowie durch die Einwirkung der Hefe werden

*) Die Hefe besteht im Wesentlichen aus ca. 0,01 mm langen, fadenförmig an einander hängenden Zellen des Saccharomyces cerevisiae, zur Familie der Sprosspilze gehörig.

die letztgenannten Zucker gährungsfähig. Sie nehmen noch ein Molekül Wasser auf und erleiden nun durch die weitere Thätigkeit der Hefe den Zerfall in Alkohol und Kohlensäure.

Man kann endlich noch das in vielen Pflanzentheilen vorkommende Stärkemehl zur Alkoholgewinnung heranziehen, indem beim Behandeln stärkemehlhaltiger Körper bei höherer Temperatur mit einem wässerigen Gerstenmalzauszug ein in letzterem enthaltenes eigenthümliches Ferment, die Diastase, die Verzuckerung des Stärkemehls (Bildung von Maltose neben Dextrin) bewirkt. Die Maltose wird sodann durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerlegt.

Viele zuckerhaltige Pflanzensäfte (von Weintrauben, Stachelbeeren, Johannisbeeren u. s. w.) unterliegen unter geeigneten Bedingungen gleichfalls einer alkoholischen Gährung und liefern die als Wein (Obstweine) bekannten alkoholischen Getränke. Je nach dem Zuckergehalt des der Gährung unterworfenen Saftes wird ein alkoholreicheres oder -ärmeres Erzeugniss erhalten. Der Alkoholgehalt der verschiedenen Weine schwankt bei leichten deutschen Weinen zwischen 6 bis 8 Volum-(Raum-)procenten, bei guten deutschen Weinen zwischen 8 bis 12, bei französischen Weinen zwischen 10 und 12 Volumprocenten. Südländische (spanische, italienische, griechische, ungarische) Weine, welche bei hohem Zuckergehalte gleichzeitig einen hohen Alkoholgehalt besitzen (15 bis 20 Volumprocente) sind Kunsterzeugnisse. Die südländischen Weine werden nämlich in der Weise hergestellt, dass der Traubensaft (Most) nicht unmittelbar der Gährung unterworfen, sondern zuvor durch Eindampfen concentrirt oder auch mit einem Zuckerzusatz vor der Gährung versehen wird.

Eine Vergährung von Gerstenmalzauszügen mit nachfolgendem Zusatz von Hopfenextrakt liefert das Bier. Die Lagerbiere enthalten gegen 5 Volumprocente Alkohol.

Unterwirft man Traubenwein der Destillation, so geht im Anfange der Destillation eine alkoholreiche Flüssigkeit über, welche ausserdem ätherisch riechende Körper (Fruchtäther) enthält. Das von vergohrenem Traubensaft (Wein) erhaltene Destillat führt den Namen Cognac*), enthält gegen 50 Proc. Alkohol und wird im Deutschen Arzneibuch als Spiritus e Vino, Weinbranntwein, bezeichnet.

Aus vergohrenem Reis oder vergohrenem Palmensaft wird in

*) Nach der gleichnamigen Stadt Frankreichs, in welcher diese Destillation vorzugsweise vorgenommen wird.

Ostindien der Arrac, aus vergohrener Zuckermelasse der Rum, aus vergohrenen reifen Zwetschen der Zwetschenbranntwein, aus vergohrenen, mit den Kernen zerstossenen Kirschen das Kirschwasser gewonnen.

Man nennt das Verfahren, aus alkoholhaltigen Körpern durch Destillation alkoholreiche Flüssigkeiten zu gewinnen, das Brennen und das Erzeugniss selbst Branntwein. Insbesondere wird unter Branntwein die durch Vergähren verzuckerter Kartoffelstärke erhaltene alkoholische Flüssigkeit verstanden. Der Alkohol oder Spiritus oder Weingeist, welcher in der Technik, im Haushalt, in der Apotheke zur Herstellung pharmaceutischer Präparate, zu Trinkzwecken u. s. w. so vielseitige Verwendung findet, wird meist aus Kartoffeln „gebrannt". Nur geringe Mengen werden aus Getreide hergestellt und als Kornbranntwein, Korn, fast ausschliesslich zu Trinkzwecken benutzt.

Alkoholgewinnung aus Kartoffeln. Die Kartoffeln werden gekocht, zerkleinert, mit Wasser zu einem Brei angerührt und, mit 5 Proc. Malz versetzt, bei einer Temperatur von 60° belassen. Die jetzt dünnflüssig gewordene Masse (die Maische) lässt man in Bottichen abkühlen und leitet bei einer Temperatur von 15 bis 20° mit Hefe die alkoholische Gährung ein. Die vergohrene Masse unterwirft man sodann der Destillation und reinigt das Destillat von Nebenkörpern, wie Acetaldehyd, Acetal, Fuselöl u. s. w. durch fraktionirte Destillation in besonders gebauten Kolonnenapparaten (Dephlegmatoren). Als Vorlauf gehen in das Destillat Acetaldehyd, Acetal u. s. w. über, während in den letzten Antheilen, dem Nachlauf, das dem Organismus besonders schädliche Fuselöl, das Phlegma, enthalten ist.

Der in den Handel gelangende Sprit oder rektificirte Weingeist enthält noch 5 bis 10 Proc. Wasser. Um ihn davon zu befreien, wird er über wasserentziehenden Mitteln (Aetzkalk, geglühter Pottasche) wiederholt destillirt. Man erhält so den Alcohol absolutus des Handels mit gewöhnlich noch 0,25 bis 0,5 Proc. Wassergehalt.

Der wasserfreie Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Im wasserfreien Zustand wirkt der Aethylalkohol giftig, mit Wasser verdünnt anregend. Er ist leicht entzündlich und verbrennt angezündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und Kohlensäure:

$$\underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{6O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Mit Wasser, Aether, Chloroform lässt er sich in jedem Verhältniss klar mischen. Beim Verdünnen mit Wasser findet Erwärmung

und Kontraktion (Raumverminderung) statt. Die grösste Raumverminderung tritt ein beim Vermischen von 53,94 Raumtheilen Alkohol mit 49,83 Raumtheilen Wasser. Es werden hierbei 100 Raumtheile Flüssigkeit erhalten.

Das specifische Gewicht des Aethylalkohols beträgt 0,79377 bei 15° C., der Siedepunkt liegt bei 78,4°. Die Siedepunkte der Gemische von Alkohol und Wasser sind je nach dem darin enthaltenen Alkohol verschieden, liegen niedriger bei hohem Alkoholgehalt und umgekehrt. Es gelingt nicht, durch fraktionirte Destillation aus wasserhaltigem Alkohol einen wasserfreien zu gewinnen.

Den Alkoholgehalt bestimmt man durch sog. Alkoholometer, das sind gläserne Spindeln, welche durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen beim Schwimmen das specifische Gewicht des Alkoholgemisches anzeigen. Auf der Skala dieser Spindeln ist aber nicht das specifische Gewicht, sondern der demselben entsprechende Alkoholgehalt in Procenten angegeben, und zwar entweder in Gewichtsprocenten (Alkoholometer nach Richter) oder in Volum- oder Raumprocenten (Alkoholometer nach Tralles).

Das Deutsche Arzneibuch führt einen Spiritus oder Weingeist von 90 — 91,2 Proc. (nach Tralles) oder 85,6 — 87,2 Proc. (nach Richter), d. h. einen Weingeist, von welchem 100 Raumtheile 90 bis 91,2 Raumtheile oder 100 Gewichtstheile 85,6 — 87,2 Gewichtstheile absoluten Alkohols enthalten. Das specifische Gewicht eines solchen Weingeistes beträgt 0,830—0,834.

Ausserdem ist im Arzneibuch ein Spiritus dilutus aufgeführt, welcher durch Mischen von 7 Theilen Spiritus von 90 bis 91,2 Proc. (nach Tralles) mit 3 Theilen destillirten Wassers hergestellt werden soll. Eine solche Flüssigkeit entspricht 68—69 Raumprocenten oder 60 — 61 Gewichtsprocenten an absolutem Alkohol und besitzt das spec. Gew. 0,892—0,896.

Der Nachweis des Aethylalkohols wird in der Weise geführt, dass man die zu untersuchende Flüssigkeit der Destillation auf dem Wasserbade unterwirft und die ersten Antheile des Destillates, in welchen der Aethylalkohol sich befindet, wie folgt behandelt. Man stumpft, wenn das Destillat sauer reagiren sollte, die Säure mit Kaliumcarbonat ab, fügt zu einer kleinen Menge der Flüssigkeit verdünnte Kalilauge, erwärmt das Gemisch auf etwa 50° und fügt sodann unter Umschütteln so viel einer verdünnten Lösung von Jod in Kaliumjodid hinzu, dass eine schwache Gelbfärbung der Flüssigkeit bestehen bleibt. Beim Vorhandensein von Alkohol haben sich nach mehrstündiger Einwirkung am Boden des Gefässes kleine

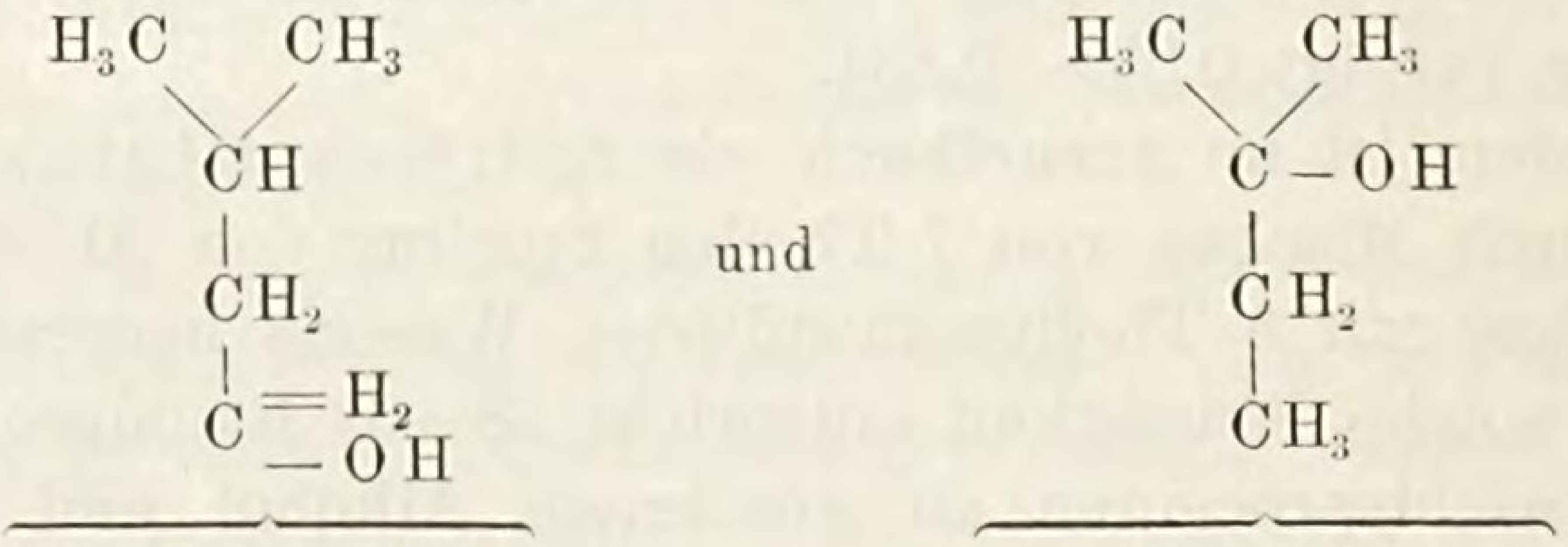
gelbe Krystalle von Jodoform gebildet. Man nennt diesen Nachweis die Lieben'sche Jodoformreaktion.

Enthält das Destillat grössere Mengen Alkohol, so lassen sich dieselben schon durch den Geruch und die Brennbarkeit der Flüssigkeit nachweisen.

Der wasserfreie Alkohol wird fast nur zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt, der wasserhaltige Alkohol hingegen findet eine sehr weitgehende Anwendung, vor allem zu Genusszwecken in Gestalt von Branntwein, Liqueuren, Cognac, Rum, Arrac, Wein, Bier u. s. w., zur Herstellung pharmaceutischer Präparate, besonders der Tinkturen und Extrakte, zur Bereitung von Parfümerien, von Lacken, Firnissen, zur Darstellung vieler chemischer Präparate, zu Brennzwecken, als Erhaltungsmittel anatomischer Präparate u. s. w.

Der zu Genusszwecken benutzte Spiritus ist mit einer hohen Steuer belastet; um den Spiritus für Genusszwecke untauglich zu machen und ihn der steueramtlichen Controle zu entziehen, wird er denaturirt, d. h. mit Stoffen versetzt, die eine Verwendung zu Genusszwecken von selbst verbieten. In vielen Ländern werden als Denaturirungsmittel die Pyridinbasen (s. später) benutzt.

Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$. Es sind 8 isomere Verbindungen dieser Formel möglich, von welchen die beiden folgenden in pharmaceutischer Hinsicht wichtig sind:



Gährungsamylalkohol (Isobutylcarbinol)*) und Amylenhydrat (Dimethyläthylcarbinol).

Der Gährungsamylalkohol bildet den Hauptbestandtheil des Fuselöls, des bei der Rektifikation des Kartoffelspiritus in den Dephlegmatoren hinterbleibenden Körpers, des Phlegmas. Durch fraktionirte Destillation des Fuselöls wird der Gährungsamylalkohol

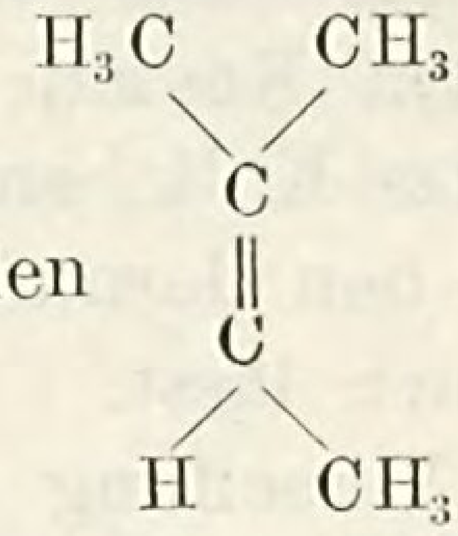
*) Mit Carbinol werden in der Fettreihe die die Alkohole kennzeichnenden Gruppen $-C{=O \atop -OH}$ oder $=C{-H \atop -OH}$ oder $\equiv C-OH$ verstanden; der Methylalkohol heisst einfach Carbinol $H-C{=H_2 \atop -OH}$, der Aethylalkohol = Methylcarbinol $H_3C-C{=H_2 \atop -OH}$ u. s. w.

als eine bei 130⁰ siedende, klare, farblose, ölige Flüssigkeit erhalten, die in Wasser fast unlöslich ist.

Das Amylenhydrat oder Dimethyläthylcarbinol, welches als Hypnoticum medicinisch verwendet wird, gewinnt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen, Alkalischmachen mit Natronlauge und nachfolgende Destillation.

Amylen wird aus Gährungsamylalkohol durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln (conc. Schwefelsäure, Chlorzink) dargestellt:

$$\underbrace{C_5H_{11}OH}_{\text{Amylalkohol}} = \underbrace{C_5H_{10}}_{\text{Amylen}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

und besteht im Wesentlichen aus Trimethyläthylen  .

Wirkt ein Gemisch gleicher Raumtheile Schwefelsäure und Wasser auf letzteres ein, so bildet sich Amylschwefelsäure

$$\underbrace{C_5H_{10}}_{\text{Amylen}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C<\begin{matrix}OSO_2.OH\\CH_2.CH_3\end{matrix}}_{\text{Amylschwefelsäure,}}$$

welche durch Natronlauge unter Abspaltung von saurem Natriumsulfat zerlegt wird:

$$\underbrace{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C<\begin{matrix}OSO_2OH\\CH_2.CH_3\end{matrix}}_{\text{Amylschwefelsäure}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natrium-hydroxyd}} = \underbrace{\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\CH_2.CH_3\end{matrix}}_{\text{Amylenhydrat}} + \underbrace{NaHSO_4}_{\text{Natrium-disulfat.}}$$

Das Amylenhydrat ist eine bei 102—103⁰ siedende Flüssigkeit von pfeffermünzartigem Geruch.

Ein dreisäuriger Grenzalkohol ist das

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3 = \begin{array}{c}CH_2.OH\\|\\CH.OH\\|\\CH_2.OH\end{array}$. Das Glycerin wurde zuerst im Jahre 1799 von Scheele bei der Bereitung von Bleipflaster beobachtet und Oelsüss genannt. Chevreul gab dem Körper später den Namen Glycerin (von γλυκύς = süss). Das Glycerin ist ein Bestandtheil der Fette und ist darin, an Säuren der Fettsäure- und Oelsäurereihe gebunden, in Form zusammengesetzter Aether enthalten.

Behandelt man Fette mit wässerigen Aetzalkalien oder Schwermetalloxyden (besonders Bleioxyd) in der Wärme, so findet eine Zerlegung der zusammengesetzten Aether statt. Die Säuren werden an die Metalle gebunden, bei der Verwendung von Aetzalkalien Seifen, bei der Verwendung von Bleioxyd Pflaster bildend, während das Glycerin in Freiheit gesetzt wird. Das bei der Seifenbereitung abgeschiedene Glycerin lässt sich bisher mit Vortheil nicht gewinnen; eher möglich ist es bei der Bleipflasterbereitung.

Die Hauptmenge des Handelsglycerins aber wird als Nebenstoff bei der Stearinkerzenbereitung oder bei der Verseifung der Fette mit überhitztem Wasserdampf dargestellt. Bei der Stearinkerzenbereitung geschieht die Verseifung der Fette mit Kalkmilch in geschlossenen Kesseln (Autoklaven) bei höherer Temperatur, wobei eine etwas Kalk enthaltende Glycerinlösung erhalten wird, welche sich von den darauf schwimmenden Fettsäuren und den Kalkseifen gut trennen lässt.

Die Verseifung der Fette mit Wasserdampf wird in der Weise bewirkt, dass in die in Destillirblasen befindlichen Fette bis auf 300° und darüber erhitzter Wasserdampf geleitet wird. Letzterer zerlegt die Fette in Glycerin und Fettsäuren (bez. Oelsäure) im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3}_{\text{Stearinsäure-Glycerinäther}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_3H_5(OH)_3}_{\text{Glycerin}} + \underbrace{3\,C_{18}H_{36}O_2}_{\text{Stearinsäure.}}$$

Das Glycerin sowohl wie die Fettsäuren verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen, und im Destillat schwimmen auf dem glycerinhaltigen Wasser die Fettsäuren dann als feste zusammenhängende Masse.

Das wässerige Glycerin wird entweder durch Raffiniren oder durch Destillation weiter gereinigt. Das Raffiniren, welches nur technisch verwerthbare Glycerine liefert, besteht darin, dass man einen etwaigen Säuregehalt durch Abstumpfen mit Kalk beseitigt, die gefärbte Flüssigkeit mit Knochenkohle entfärbt und unter vermindertem Luftdruck (im Vakuum) bis zu dem gewünschten Concentrationsgrad eindunstet.

Das durch Destillation gereinigte, medicinisch benutzte Glycerin wird in der Weise gewonnen, dass man das Rohglycerin im Vakuum zunächst bis zu einem spec. Gew. von 1,15 eindampft, hierauf mit einem Dampfstrom auf 110° erhitzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt und sodann mit gespannten Wasserdämpfen bei 175 bis 180° destillirt. Man fängt das Destillat in besonders gebauten Vorlagen auf, welche zugleich eine Concentration in der

Weise gestatten, dass durch fraktionirte Abkühlung in dem ersten Verdichtungsraum ein nur noch wenig Wasser enthaltendes Glycerin gesammelt werden kann.

Zwecks weiterer Reinigung kann man das Glycerin auch krystallisiren lassen. Das geschieht, wenn man möglichst wasserfreies Glycerin längere Zeit bei 0° stehen lässt. Haben sich einmal Krystalle gebildet, so kann man mit kleinen Mengen solcher grosse Mengen Glycerin bei 0° zum Krystallisiren bringen.

Das Glycerin bildet eine klare, farblose und geruchlose, süsse, neutrale, sirupartige Flüssigkeit, welche in jedem Verhältniss in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist, nicht aber in Aether, Chloroform und fetten Oelen löslich ist. Das Deutsche Arzneibuch verlangt von dem Glycerin das spec. Gew. 1,225 bis 1,235, was einem Gehalte von gegen 90 Theilen reinen Glycerins in 100 Theilen entspricht.

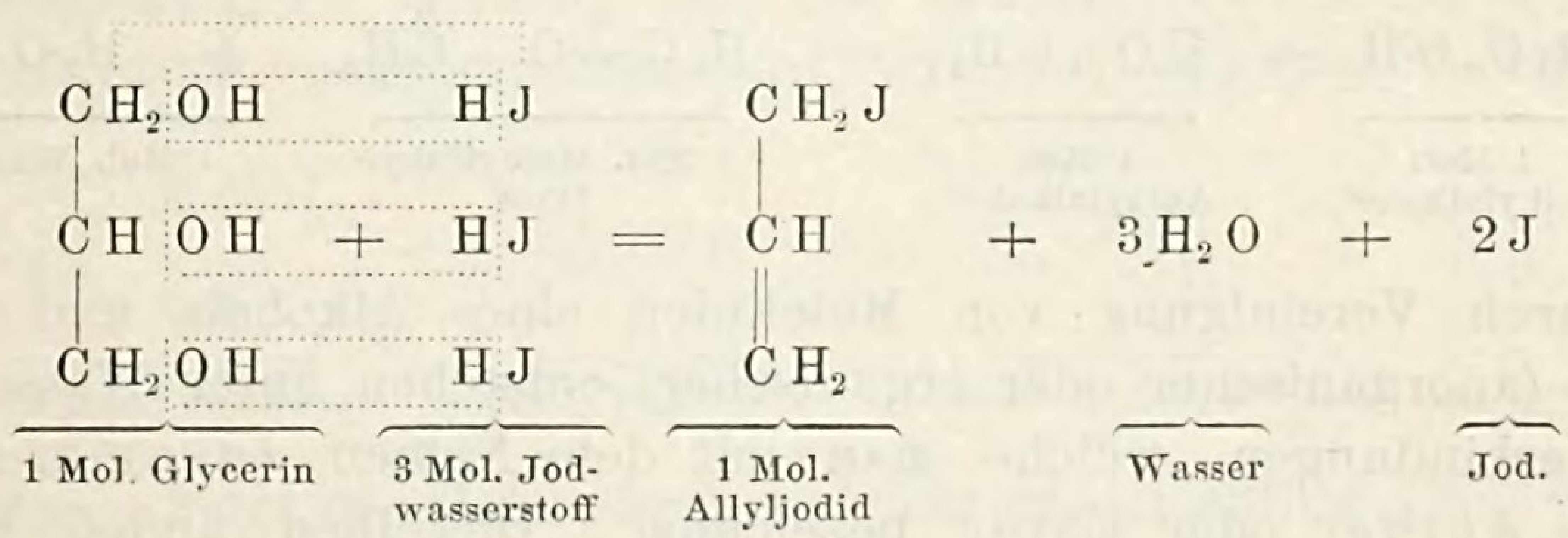
b) Ungesättigte Alkohole.

Die ungesättigten Alkohole leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, den Olefinen, ab. Unter den dieser Reihe angehörenden ungesättigten Alkoholen soll nur der

Allylalkohol betrachtet werden, der ein Abkömmling des Propylens, $CH_2 = CH - CH_3$, ist, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzt ist. Die Konstitution des Allylalkohols lässt sich daher durch das Bild wiedergeben:

$$CH_2 = CH - CH_2 . OH.$$

Man gelangt vom Glycerin zum Allylalkohol, indem man auf ein Gemisch von 4,5 Th. Glycerin und 3 Th. Jod 1,5 bis 2 Th. gelben Phosphors (Jodwasserstoff in statu nascendi) in einer tubulirten, gekühlten Retorte einwirken lässt. Man wäscht das Einwirkungsprodukt mit verdünnter Natronlauge, entwässert mit Chlorcalcium, destillirt das entstandene Allyljodid ab und befreit es durch nochmalige Destillation von mitentstandenen Nebenkörpern.



Das Allyljodid ist eine farblose, bei 101° siedende Flüssigkeit, welche zur Darstellung des künstlichen Senföls (s. dort) Verwendung findet. Behandelt man Allyljodid mit oxalsaurem Silber, so entsteht Oxalsäure-Allyläther, welcher

durch Kaliumhydroxyd zersetzt wird, indem neben Kaliumoxalat Allylalkohol entsteht. Auch beim Erhitzen von 4 Th. Glycerin und 1 Th. krystallisirter Oxalsäure bildet sich unter Kohlensäureentwickelung Allylalkohol. Bei der Oxydation des Allylalkohols entsteht Allylaldehyd oder Acroleïn, $CH_2{=}CH{-}C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}$ derselbe Körper, welcher auch bei der trockenen Destillation von Glycerin oder Fetten erhalten wird und den hierbei auftretenden stechenden, die Nase und die Augen reizenden Geruch bedingt.

III. Aether.

Unter der Bezeichnung „Aether" fasst man eine Anzahl meist leicht entzündlicher, flüchtiger Verbindungen zusammen, welche in der Weise entstehen, dass Moleküle von Alkoholen unter Wasseraustritt sich vereinigen. Findet eine solche Vereinigung zwischen Molekülen eines und desselben Alkohols statt, so nennt man das Erzeugniss einfachen Aether, sind aber die zusammentretenden Alkohole verschieden, so erhält man einen gemischten Aether:

Einfache Aether sind der Methyl- und Aethyläther:

$$\underbrace{H_3C.OH + HO.CH_3}_{\text{2 Mol. Methylalkohol}} = \underbrace{H_3C-O-CH_3}_{\text{1 Mol. Methyläther}} + \underbrace{H_2O}_{\text{1 Mol. Wasser.}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{c}H_3C\\ |\\ H_2C.OH\end{array} + \begin{array}{c}CH_3\\ |\\ HO.CH_2\end{array}}_{\text{2 Mol. Aethylalkohol}} = \underbrace{\begin{array}{ccc}H_3C & & CH_3\\ | & & |\\ H_2C & -O- & CH_2\end{array}}_{\text{1 Mol. Aethyläther}} + \underbrace{H_2O}_{\text{1 Mol. Wasser.}}$$

Ein gemischter Aether ist der Methyl-Aethyläther:

$$\underbrace{H_3C.OH}_{\text{1 Mol. Methylalkohol}} + \underbrace{\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ HO.CH_2\end{array}}_{\text{1 Mol. Aethylalkohol}} = \underbrace{\begin{array}{ccc} & & CH_3\\ & & |\\ H_3C & -O- & CH_2\end{array}}_{\text{1 Mol. Methyläthyläther}} + \underbrace{H_2O}_{\text{1 Mol. Wasser.}}$$

Durch Vereinigung von Molekülen eines Alkohols und einer Säure (anorganischer oder organischer) entstehen unter Wasseraustritt Verbindungen, welche man mit dem Namen zusammengesetzte Aether oder Ester bezeichnet. Dieselben finden später nach Betrachtung der organischen Säuren eine Berücksichtigung.

Die einfachen und gemischten Aether bilden sich durch Einwirkung wasserentziehender Mittel (z. B. Schwefelsäure, Zink-

chlorid u. s. w.) auf die Alkohole oder durch Einwirkung von Silberoxyd auf Jodalkyle (Jodverbindungen der Alkoholradikale):

$$\underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\,J\\ C_2H_5\,J\end{matrix}}_{\substack{\text{2 Mol.}\\ \text{Aethyljodid}}} + \underbrace{Ag_2\,O}_{\substack{\text{1 Mol.}\\ \text{Silberoxyd}}} = \underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O}_{\substack{\text{1 Mol.}\\ \text{Aethyläther}}} + \underbrace{2\,Ag\,J}_{\substack{\text{2 Mol.}\\ \text{Silberjodid.}}}$$

Auch bei der Behandlung von Jodalkylen mit den Metallverbindungen der Alkohole (den Alkoholaten) entstehen Aether:

$$\underbrace{C_2H_5\,J}_{\text{Aethyljodid}} + \underbrace{Na\,O\,CH_3}_{\text{Natriummethylat}} = \underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\!\!>O}_{\text{Methyläthyläther}} + \underbrace{Na\,J}_{\text{Natriumjodid.}}$$

Aethyläther, Aether, Schwefeläther, Aether sulfuricus, $\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!>O$, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit conc. Schwefelsäure gewonnen und trug früher, auch theilweise jetzt noch, den Namen Schwefeläther, weil man irrthümlicherweise Schwefel als Bestandtheil des Aethers vermuthete.

Zur Darstellung des Aethyläthers mischt man 9 Th. concentrirter Schwefelsäure und 5 Th. Aethylalkohol (von 96 Proc.), wobei unter Wasseraustritt zunächst Aethylschwefelsäure gebildet wird:

$$\underbrace{C_2H_5\,OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{\begin{matrix}HO\\ HO\end{matrix}\!\!>SO_2}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\,O\\ HO\end{matrix}\!\!>SO_2}_{\text{Aethylschwefelsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Erhitzt man zum Sieden (bei 140 bis 145^0) und lässt mittelst eines Rohres zu der siedenden Flüssigkeit Aethylalkohol hinzufliessen, ohne dass hierdurch das Sieden unterbrochen wird, so wirkt der Aethylalkohol derartig auf die Aethylschwefelsäure ein, dass Schwefelsäure zurückgebildet wird, während Aethyläther entsteht:

$$\underbrace{SO_2\!<\!\begin{matrix}O\,C_2H_5\\ OH\end{matrix}}_{\text{Aethylschwefelsäure}} + \underbrace{C_2H_5\,OH}_{\text{Aethylalkohol}} = \underbrace{SO_2\!<\!\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>O}_{\text{Aethyläther.}}$$

Man nimmt die Darstellung in gläsernen Destillirkolben (bei der Darstellung im Grossen in Blei- oder Kupferretorten) vor. In den Destillirkolben taucht ein Thermometer sowie die mit Hahnschluss versehene Zuleitungsröhre für Aethylalkohol ein. Die Aetherdämpfe

werden neben entweichendem Wasserdampf und kleinen Mengen Aethylalkohol in einem Liebig'schen Kühler verdichtet. Wegen der Leichtentzündlichkeit der Aetherdämpfe und der dadurch bedingten Feuersgefahr vermeidet man zum Erhitzen der Aethylschwefelsäure auf 140° offene Flammen oder fängt das Destillat in einem von dem Entwicklungsgefäss getrennten Raum auf.

Bei mangelndem Alkoholzutritt wird die Aethylschwefelsäure in Aethylen und Schwefelsäure zerlegt (s. Aethylen S. 278):

$$\underbrace{SO_2{<}^{OC_2H_5}_{OH}}_{\text{Aethylschwefelsäure}} = \underbrace{C_2H_4}_{\text{Aethylen}} + \underbrace{SO_2{<}^{OH}_{OH}}_{\text{Schwefelsäure.}}$$

Steigt die Temperatur über 145° hinaus, so findet Entwicklung von schwefliger Säure und Kohlensäure statt.

Da durch Einwirkung des Aethylalkohols auf die Aethylschwefelsäure Schwefelsäure stetig zurückgebildet wird, so kann letztere mit neuen Mengen Aethylalkohol Aethylschwefelsäure bilden. Diese Fähigkeit hört jedoch mit dem Grade, als die Schwefelsäure wasserhaltiger wird, auf, und man muss sodann neue concentrirte Säure verwenden. In der Regel vermag 1 Th. Schwefelsäure 10 Th. Alkohol in Aether überzuführen.

Das wasser- und alkoholhaltige Destillat, welchem ausserdem noch Vinylalkohol, schweflige Säure und andere Körper als Verunreinigung beigemischt sein können, wird mit Kalkmilch, darauffolgend mit Wasser geschüttelt und durch nochmalige Destillation gereinigt. Der Aethyläther ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,720 bei 15°. Der Siedepunkt liegt bei 34,9°. Der Aether ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Er verdampft unter starker Wärmeentziehung; lässt man einige Tropfen Aether auf der Handfläche verdunsten, so macht sich ein augenblickliches Kältegefühl bemerkbar. D i e A e t h e r d ä m p f e b i l d e n m i t a t m o s p h ä r i s c h e r L u f t g e m e n g t e i n e n s e h r e x p l o s i v e n K ö r p e r. M a n h a t d a h e r b e i m U m g e h e n m i t A e t h e r d i e g r ö s s t e V o r s i c h t z u b e a c h t e n u n d d a r f z. B. d a s U m f ü l l e n d e s A e t h e r s v o n e i n e r F l a s c h e i n d i e a n d e r e n i e m a l s i n d e r N ä h e v o n F l a m m e n v o r n e h m e n!

Der Aethyläther lässt sich mit Alkohol in jedem Verhältniss mischen; von Wasser hingegen sind 10 Th. zur Lösung von 1 Th. Aether erforderlich. Andrerseits nehmen 36 Th. Aether 1 Th. Wasser auf. Schüttelt man daher gleiche Raumtheile Wasser und Aether, so erhält man zwei Flüssigkeitsschichten: die untere ist mit Aether

gesättigtes Wasser, die obere wasserhaltiger Aether. Der Aether ist ein gutes Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Oele, Fette, Harze, Alkaloide und findet deshalb eine weitgehende Anwendung in der Industrie und im chemischen Laboratorium.

Ein Gemisch von 1 Th. Aether und 3 Th. Weingeist wird unter der Bezeichnung Spiritus aethereus, Aetherweingeist, Hoffmannstropfen medicinisch benutzt. Auch zur Herstellung einiger Tinkturen kommt der Aethyläther entweder für sich oder mit Alkohol gemischt in Anwendung.

IV. Mercaptane und Thioäther.

Die Mercaptane und Thioäther sind schwefelhaltige Verbindungen, welche zu den Alkoholen und Aethern in Beziehung stehen, d. h. an Stelle des Sauerstoffatoms im Molekül derselben Schwefel enthalten.

Die Mercaptane werden als Alkylsulfhydrate, z. B. $C_2H_5.SH$, Aethylsulfhydrat (Aethylmercaptan), die Thioäther auch als Alkylsulfide, z. B. $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>S$, Aethylsulfid, bezeichnet. Der Name „Mercaptan“ leitet sich von der Eigenschaft dieser Körper ab, sich mit Quecksilberoxyd leicht zu Verbindungen zu vereinigen (Mercurio aptum).

Die Mercaptane werden durch Destillation ätherschwefelsaurer Salze (s. Ester) mit Kaliumhydrosulfid dargestellt:

$$\underbrace{SO_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}}_{\text{Aethylschwefelsaures Kalium}} + \underbrace{HSK}_{\text{Kaliumhydrosulfid}} = \underbrace{SO_2<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{C_2H_5.SH}_{\text{Aethylmercaptan}}$$

und bilden durchdringend und ekelhaft riechende, farblose Flüssigkeiten.

Auch die Thioäther, die bei der Destillation ätherschwefelsaurer Salze mit Kaliumsulfid entstehen:

$$\underbrace{\begin{matrix}SO_2<\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}\\SO_2<\begin{matrix}OK\\OC_2H_5\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{2 Mol. äthylschwefelsaures Kalium}} + \underbrace{\begin{matrix}K\\|\\S\\|\\K\end{matrix}}_{\text{Kaliumsulfid}} = \underbrace{2SO_2<\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}}_{\text{2 Mol. Kaliumsulfat}} + \underbrace{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}>S}_{\text{Aethylsulfid}}$$

sind sehr unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Von dem Aethylmercaptan leitet sich ein als Schlafmittel verwendeter Körper ab, das

Sulfonal oder Diäthylsulfondimethylmethan.

Bringt man Aethylmercaptan und Aceton (s. später) zusammen, so entsteht unter Wasserabspaltung Mercaptol:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O}_{\text{1 Mol. Aceton}} + \underbrace{\begin{matrix} H\,SC_2H_5 \\ H\,SC_2H_5 \end{matrix}}_{\text{2 Mol. Aethylmercaptan}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} S.C_2H_5 \\ S.C_2H_5 \end{matrix}}_{\text{1 Mol. Mercaptol}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Bei der Oxydation des Mercaptols mit Kaliumpermanganat wird der Schwefel in einen höher werthigen Zustand übergeführt und Diäthylsulfondimethylmethan gebildet:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} S.C_2H_5 \\ S.C_2H_5 \end{matrix}}_{\text{Mercaptol}} + \underbrace{4\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} SO_2.C_2H_5 \\ SO_2.C_2H_5 \end{matrix}}_{\text{Diäthylsulfondimethylmethan.}}$$

Das Sulfonal stellt farb-, geruch-, geschmacklose, prismatische Krystalle dar, welche in der Wärme vollkommen flüchtig sind und mit 500 Th. kalten, 15 Th. siedenden Wassers, mit 65 Th. kalten und 2 Th. siedenden Weingeistes, sowie mit 135 Th. Aether neutrale Lösungen geben. Der Schmelzpunkt liegt bei 125—126°. Beim Erhitzen mit einem Stückchen Holzkohle erfährt das Sulfonal eine Reduktion, und der Mercaptangeruch tritt auf.

Unter dem Namen Trional wird auch das Diäthylsulfonäthylmethylmethan $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} SO_2.C_2H_5 \\ SO_2.C_2H_5 \end{matrix}$, als Tetronal das Diäthylsulfondiäthylmethan $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} SO_2.C_2H_5 \\ SO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ medicinisch zu gleichem Zwecke, wie das Sulfonal, benutzt.

V. Aldehyde.

Der Name „Aldehyd" ist entstanden durch Zusammenziehung der Worte Alcohol dehydrogenatus und besagt, dass die dieser Klasse angehörenden Körper von den Alkoholen sich in der Weise ableiten, dass den letzteren Wasserstoffatome entzogen sind. Das kann durch Einwirkung von Sauerstoff abgebenden Körpern, also durch Oxydationsmittel, geschehen. Es entstehen daher die Aldehyde durch Oxydation der Alkohole, und zwar der primären.

Von den Aldehyden sollen nachfolgend der vom Methylalkohol und der vom Aethylalkohol sich ableitende, der Methylaldehyd und der Aethylaldehyd, betrachtet werden:

$$\underbrace{C\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-OH\end{matrix}}_{\text{Methylalkohol}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C\begin{matrix}-H\\-H\\-OH\\-OH\end{matrix}}_{\text{Nicht beständige Verbindung}} = \underbrace{C\begin{matrix}-H\\=O\\-H\end{matrix}}_{\text{Methylaldehyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\C\begin{matrix}-H\\-H\\-OH\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\C\begin{matrix}-H\\-OH\\-OH\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Nicht beständige Verbindung}} = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Aethylaldehyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Als Oxydationsmittel für die Darstellung der Aldehyde aus Alkoholen kommen Kaliumpermanganat oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure oder endlich und besonders Kaliumdichromat und Schwefelsäure (Chromsäure) in Anwendung.

Die Aldehyde sind einer weiteren Oxydation fähig und gehen dabei in Säuren über. So entsteht aus dem Methylaldehyd die Ameisensäure:

$$\underbrace{C\begin{matrix}-H\\=O\\-H\end{matrix}}_{\text{Methylaldehyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\end{matrix}}_{\text{Ameisensäure.}}$$

Aus dem Aethylaldehyd wird Essigsäure gebildet:

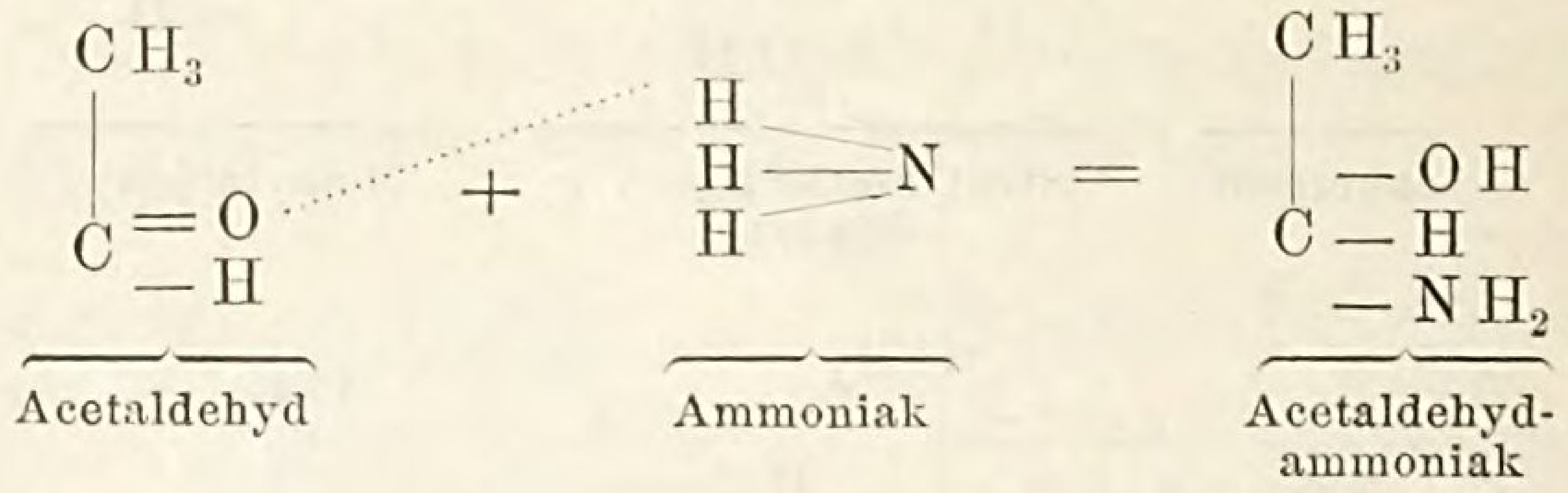
$$\underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Aethylaldehyd}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\|\\C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Essigsäure.}}$$

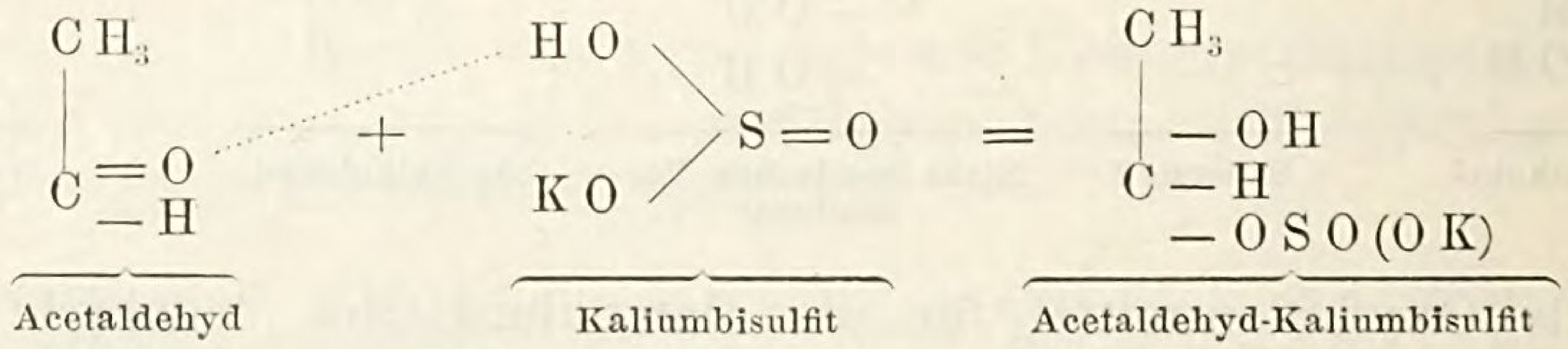
Man pflegt die Aldehyde daher auch meist nach den aus ihnen entstehenden Säuren zu benennen. Methylaldehyd wird daher als Formaldehyd (Acidum formicicum = Ameisensäure), Aethylaldehyd als Acetaldehyd (Acidum aceticum = Essigsäure) bezeichnet.

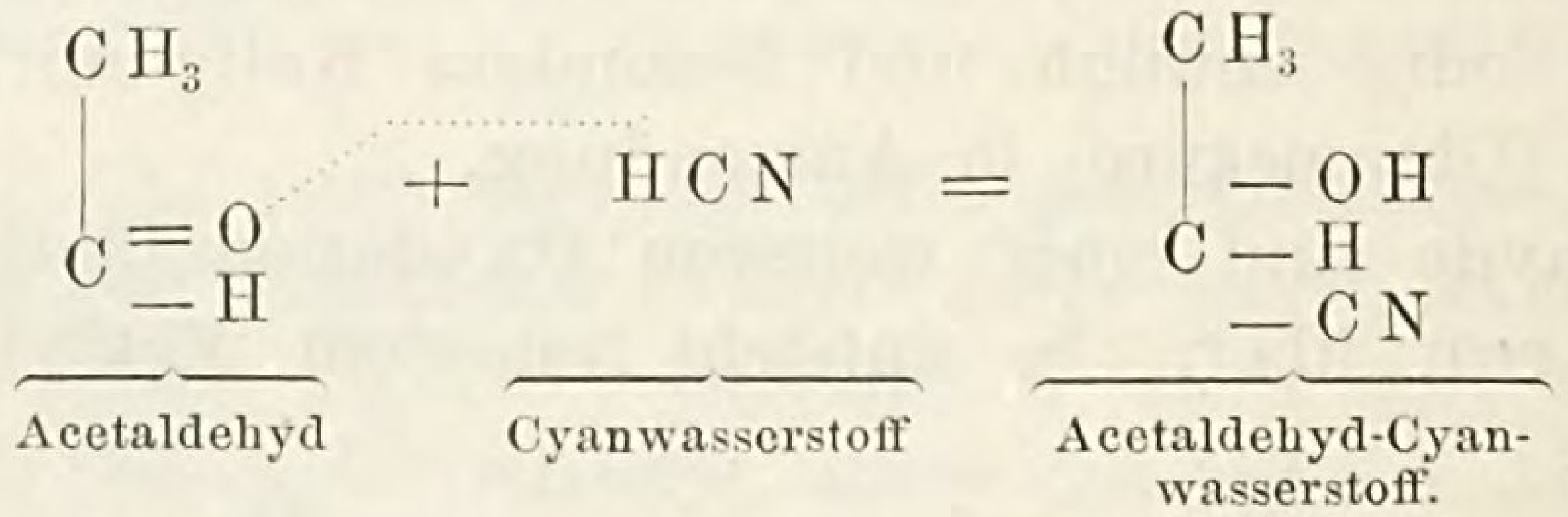
Ihrer leichten Oxydirbarkeit halber wirken die Aldehyde einer grossen Anzahl von Verbindungen gegenüber als kräftige Reduktionsmittel: Aus ammoniakalischer Silberlösung scheiden die Aldehyde metallisches Silber in Form eines glänzenden Spiegels (Silberspiegel) ab.

Die Aldehyde sind ferner dadurch gekennzeichnet,

dass sie mit Ammoniak, mit sauren schwefligsauren Alkalien und mit Cyanwasserstoff leicht Verbindungen eingehen:

a) 

b) 

c) 

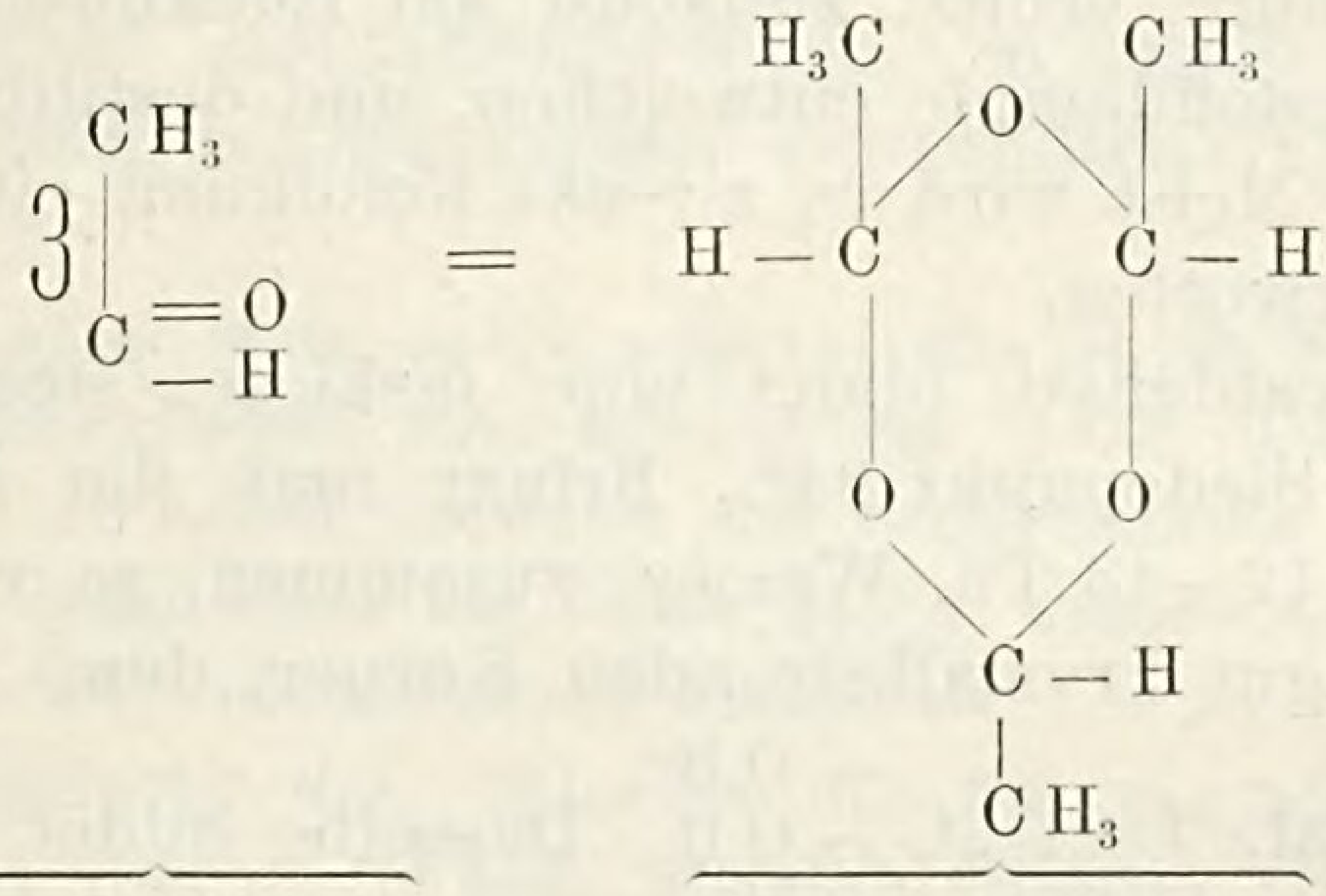
Eine bemerkenswerthe Eigenschaft der Aldehyde besteht noch darin, dass sich dieselben leicht polymerisiren, und zwar wird hierbei die Molekulargrösse meist verdreifacht (s. Paraldehyd).

Formaldehyd, Methylaldehyd, Ameisensäurealdehyd, $C\begin{smallmatrix}-H\\=O\\-H\end{smallmatrix}$, bildet sich beim Leiten von dampfförmigem Methylalkohol über glühende Platinspiralen. Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein eigenthümlich riechendes Gas, welches von Wasser bis zu 50 Proc. gelöst wird und in dieser Form in den Handel gelangt. Der Formaldehyd polymerisirt sich leicht zu Paraformaldehyd $(CH_2O)_3$. Es besteht eine Hypothese, der zufolge in dem Formaldehyd ein durch die Lebensthätigkeit der Pflanzen gebildeter erster Umwandlungsstoff vorliegt, aus welchem durch Polymerisation Stärke und Zucker entstehen. Thatsächlich ist es gelungen, beim mehrtägigen Stehenlassen einer mit Calciumhydroxyd gesättigten 5procentigen wässerigen Formaldehydlösung eine Zuckerart, die Formose, zu erhalten:

$$\underbrace{6\,CH_2O}_{\text{6 Mol. Formaldehyd}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{1 Mol. Zucker.}}$$

Acetaldehyd, Aethylaldehyd, Essigsäurealdehyd, Alde-

hyd, $CH_3 - C \begin{smallmatrix} -H \\ =O \end{smallmatrix}$, wird durch Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten und in der Weise gereinigt, dass man den Aldehyd an Ammoniak bindet und das mit Aether gewaschene krystallisirte Aldehyd-Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt. Durch nochmalige Destillation über Calciumchlorid erhält man den Acetaldehyd als eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende, bei 21° siedende Flüssigkeit. Lässt man dieselbe bei mittlerer Temperatur mit kleinen Mengen Schwefelsäure oder Salzsäure oder Zinkchlorid stehen, so polymerisirt sich der Acetaldehyd, indem 3 Moleküle desselben zu einer Verbindung von anderen physikalischen Eigenschaften, dem Paraldehyd, zusammentreten:



3 Mol. Acetaldehyd — 1 Mol. Paraldehyd.

Der **Paraldehyd** bildet eine klare, farblose, neutrale Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und brennend kühlendem Geschmack. Spec. Gew. 0,998, Siedepunkt 123—125°. Bei starker Abkühlung erstarrt der Paraldehyd zu einer krystallinischen, bei + 10,5° schmelzenden Masse. Er löst sich in 8,5 Th. Wasser zu einer Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen trübt. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in jedem Verhältniss. — Der Paraldehyd muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden; er findet als Schlafmittel medicinische Verwendung.

Ein wichtiger Abkömmling des Acetaldehyds ist der Trichloraldehyd oder das Chloral, ein Acetaldehyd, dessen drei Methylwasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind.

Trichloraldehyd, Chloral, $CCl_3 . C \begin{smallmatrix} =O \\ -H \end{smallmatrix}$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Aethylalkohol. Man leitet zu dem Zwecke trockenes Chlorgas in Alkohol von 96 Proc. so lange ein, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufhört und das Chlor als solches durch die Reaktionsflüssigkeit hindurchgeht. Beim Beginn der Einwirkung

kühlt man, gegen Ende derselben erwärmt man auf 60—70°. Das Chlor bildet mit dem Alkohol aber noch Nebenkörper, unter welchen das Aethylchlorid, das Aethylen- und Aethylidenchlorid, Trichloräthan, Trichloressigsäure, Chlorkohlenoxyd genannt sein mögen.

Der Trichloraldehyd selbst findet sich an Alkohol gebunden als krystallinische Masse in dem Einwirkungsprodukt:

$$\underbrace{CCl_3 . C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}}_{\text{Trichloraldehyd}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\|\\O-C_2H_5\end{matrix}}_{\text{Aethylalkohol}} = \underbrace{CCl_3 . C\begin{matrix}-OH\\-O-C_2H_5\\-H\end{matrix}}_{\text{Chloralalkoholat.}}$$

Man versetzt die Krystalle mit der dreifachen Menge concentrirter Schwefelsäure, erhitzt zunächst am Rückflusskühler, so lange noch Chlorwasserstoffdämpfe entweichen, und destillirt sodann bei 94° das Chloral ab. Meist wird es zwecks Reinigung einer nochmaligen Destillation unterworfen.

Der Trichloraldehyd bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 94°. Bringt man ihn mit Wasser (auf 100 Th. Chloral 12—13 Th. Wasser) zusammen, so verbindet er sich damit zu einem gut krystallisirenden Körper, dem

Chloralhydrat, $CCl_3 . C\begin{matrix}-OH\\-OH\\-H\end{matrix}$. Dasselbe bildet farblose, bei 58° schmelzende, rhomboëderähnliche Krystalle von stechendem Geruch und schwach bitterem, ätzendem Geschmack. Sie lösen sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben sie eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung:

$$\underbrace{\begin{matrix}CCl_3\\|\\C\begin{matrix}-H\\-OH\\-OH\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Chloralhydrat}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\|\\O-Na\end{matrix}}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{CCl_3H}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{C\begin{matrix}-H\\=O\\-ONa\end{matrix}}_{\text{Natriumformiat (ameisensaures Natrium).}}$$

Die Zersetzbarkeit des Chloralhydrats durch Alkalien in Chloroform war die Veranlassung, dass das Chloralhydrat im Jahre 1869 von O. Liebreich als Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt wurde. Man nahm an, dass das alkalisch reagirende Blut eine Spaltung in dem erwähnten Sinne veranlasse. Diese Annahme hat

sich zwar als nicht zutreffend erwiesen, das Chloralhydrat ist aber ein geschätztes Arzneimittel geblieben.

Schon bei mittlerer Temperatur verflüchtigt sich das Chloralhydrat in geringer Menge; erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt hinaus, so zerfällt es in Chloral und Wasser. Durch Oxydationsmittel wird Chloralhydrat (ebenso wie Chloral) in Trichloressigsäure übergeführt:

$$\underbrace{CCl_3.C\begin{matrix}-OH\\-OH\\-H\end{matrix}}_{\text{Chloralhydrat}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{CCl_3.C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}}_{\text{Trichloressigsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Wird Chloralhydrat mit einem gleichen Gewichtstheil Kampfer bei gelinder Wärme zusammengerieben, so erhält man eine klare, ölartige Flüssigkeit, das medicinisch verwendete Chloral-Kampferliniment.

Das Chloralhydrat findet neben seinem Gebrauch als Schlafmittel auch Anwendung in der Mikroskopie: Eine Lösung von 5 Th. Chloralhydrat in 2 Th. Wasser dient zum Aufhellen der durch den Pflanzenkörper gemachten Schnitte, indem die meisten Inhaltsstoffe der Zellen gelöst werden oder stark verquellen, während die Zellmembranen sich kaum verändern.

Eine Verbindung des Chlorals mit Formamid oder Ameisensäureamid liefert das gleichfalls als Schlafmittel benutzte

Chloralformamid, Chloralum formamidatum,

$$CCl_3.C\begin{matrix}-OH\\-H\\-NH.COH\end{matrix}$$

Zur Darstellung desselben werden 146,5 Th. Chloral und 45 Th. Formamid mit einander gemischt, wobei unter Erwärmung eine Vereinigung zu Chloralformamid stattfindet:

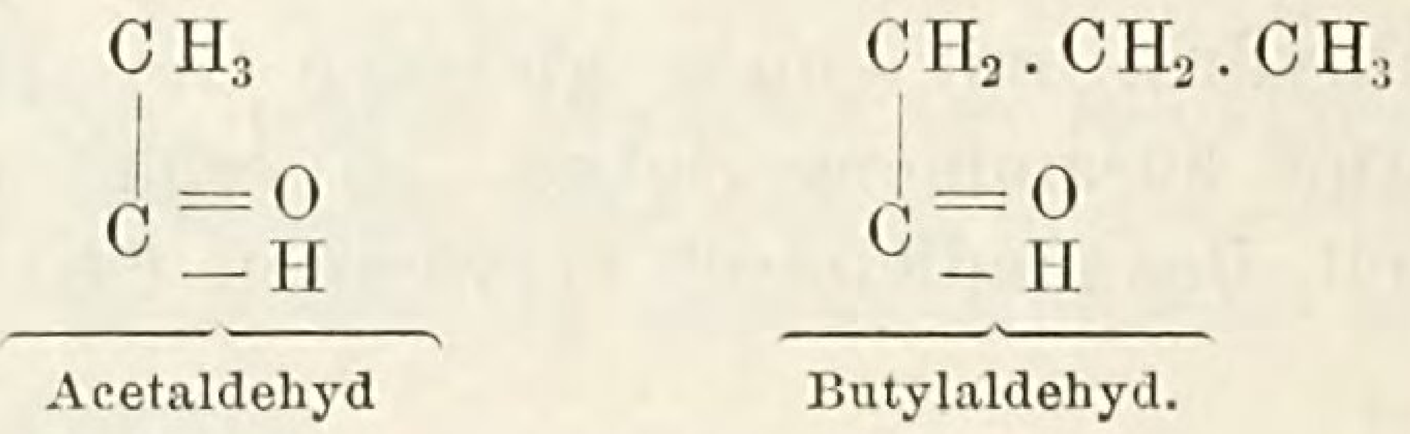
$$\underbrace{CCl_3.C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}}_{\text{Chloral}} + \underbrace{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N\begin{matrix}\\|\\C\end{matrix}\begin{matrix}\\\\ \diagdown O\\ \diagup H\end{matrix}}_{\text{Formamid*)}} = \underbrace{CCl_3.C\begin{matrix}-OH\\-H\\-N<\begin{matrix}H\\C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}\end{matrix}\end{matrix}}_{\text{Chloralformamid.}}$$

*) Zu betrachten als Ameisensäure $C\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\end{matrix}$, deren Hydroxylgruppe durch Amid ersetzt ist: $C\begin{matrix}-H\\=O\\-NH_2\end{matrix}$.

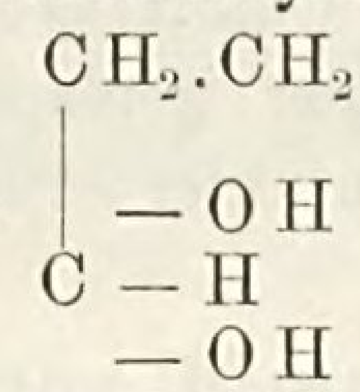
Das Chloralformamid lässt sich in Form farbloser, glänzender, geruchloser Krystalle von schwach bitterem Geschmack erhalten, die bei 114 bis 115° schmelzen, sich langsam in etwa 20 Th. kalten Wassers, sowie in 1,5 Th. Weingeist lösen. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben die Krystalle eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Ein den Abkömmlingen der Aldehyde angehörender, ebenfalls als Schlafmittel benutzter Körper ist das

Butylchloralhydrat, Crotonchloralhydrat, $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Der normale Butylaldehyd hat die Formel $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C{=O \atop -H}$ (ein Acetaldehyd, in welchem ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch die Aethylgruppe ersetzt ist):



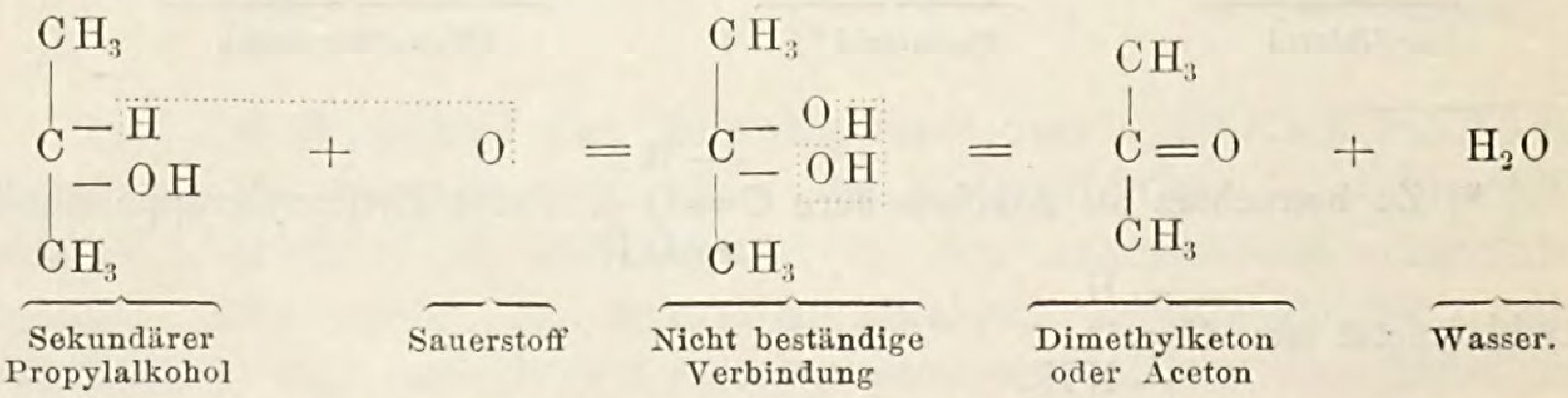
Der Trichlorbutylaldehyd ist das Butylchloral, welches mit Wasser Butylchloralhydrat



bildet. Man erhält das Butylchloral durch Leiten eines langsamen Stromes trockenen Chlorgases in Paraldehyd, so lange letzterer noch davon aufnimmt. Durch fraktionirte Destillation wird das Butylchloral (Siedepunkt 163—165°) von mitentstandenen Nebenkörpern getrennt.

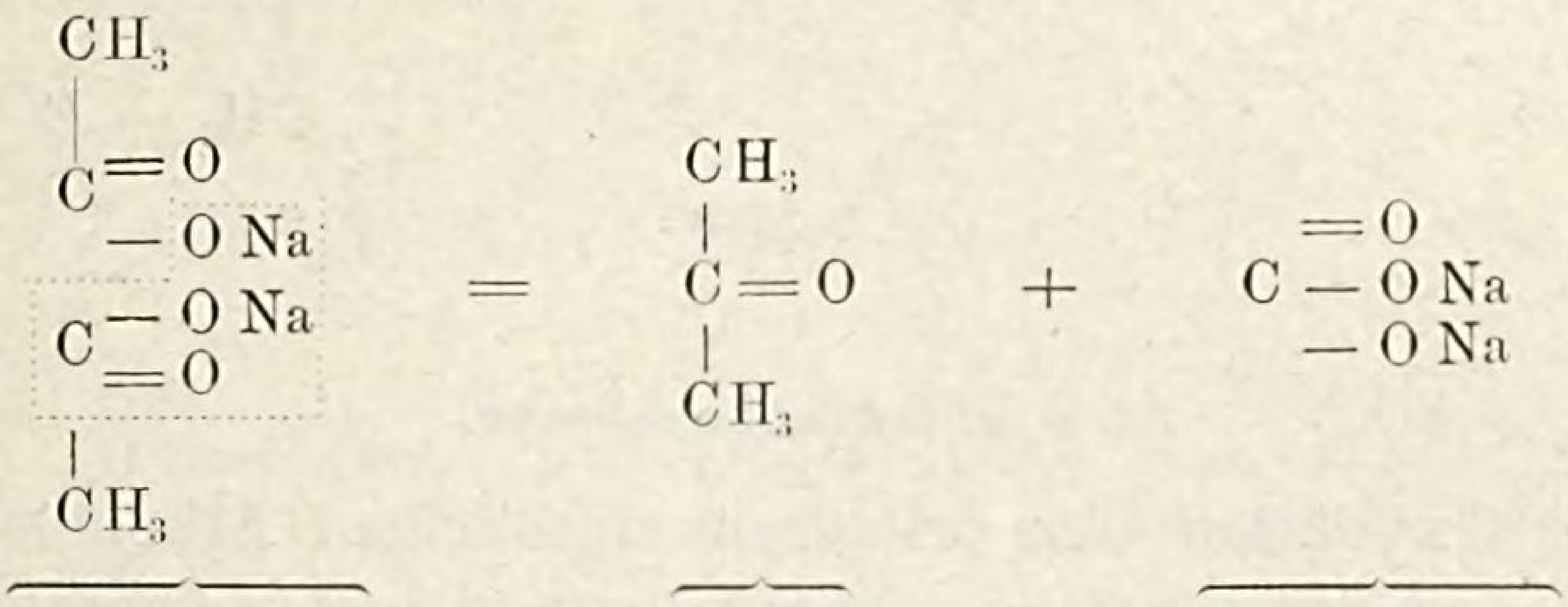
VI. Ketone.

Während durch Oxydation der primären Alkohole Aldehyde gebildet werden, entstehen durch Oxydation der sekundären Alkohole Ketone, Körper, in welchen die Ketongruppe $C = O$ mit zwei Alkoholgruppen (Alkylen) verbunden ist. So liefert der sekundäre Propylalkohol (s. S. 285) bei der Oxydation das einfachste der Ketone, nach welchem auch diese Gruppe ihren Namen trägt, das Aceton:



Andererseits werden Ketone durch Einwirkung von Reduktionsmitteln (nascirendem Wasserstoff) in sekundäre Alkohole zurückverwandelt.

Die Ketone lassen sich ferner in der Weise gewinnen, dass man Salze der Fettsäuren der trockenen Destillation unterwirft. So entsteht bei der trockenen Destillation des Natriumacetats Aceton:



2 Mol. Natriumacetat — 1 Mol. Aceton — 1 Mol. Natriumcarbonat.

Das Aceton, welches sich auch bei der trockenen Destillation des Holzes bildet, ist eine farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende, brennbare Flüssigkeit vom Siedepunkt 56—58°. Es findet zur Darstellung des Sulfonals (S. 298) Anwendung.

Das Aceton ist ein einfaches Keton, da seine beiden Alkoholgruppen die gleichen sind. Enthält ein Keton verschiedene Alkoholgruppen, so spricht man von einem gemischten Keton. Ein solches ist z. B. das in dem ätherischen Oel der Gartenraute (Ruta graveolens) vorkommende Methylnonylketon, $CH_3 - CO - C_9H_{19}$.

Die Ketone gehen grösstentheils, ebenso wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Ketone nicht reducirt, und Oxydationsmittel wirken nur schwer auf dieselben ein.

VII. Säuren.

Wie bereits mehrfach erwähnt, sind die organischen Säuren durch die Carboxylgruppe $-C{=O \atop -OH}$ gekennzeichnet. Je nach der Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Carboxylgruppen bemisst man die Basicität der Säuren:

Eine einbasische Säure ist z. B. die Ameisensäure $C\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\end{matrix}$,

eine zweibasische Säure die Bernsteinsäure $\begin{array}{l} CH_2 - C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array} \\ | \\ CH_2 - C \begin{array}{l} =O \\ -OH, \end{array} \end{array}$

eine dreibasische Säure die Citronensäure $\begin{array}{l} CH_2 - C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array} \\ | \\ C(OH) - C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array} \\ | \\ CH_2 - C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array} \end{array}$

u. s. w.

a) Einbasische Säuren.

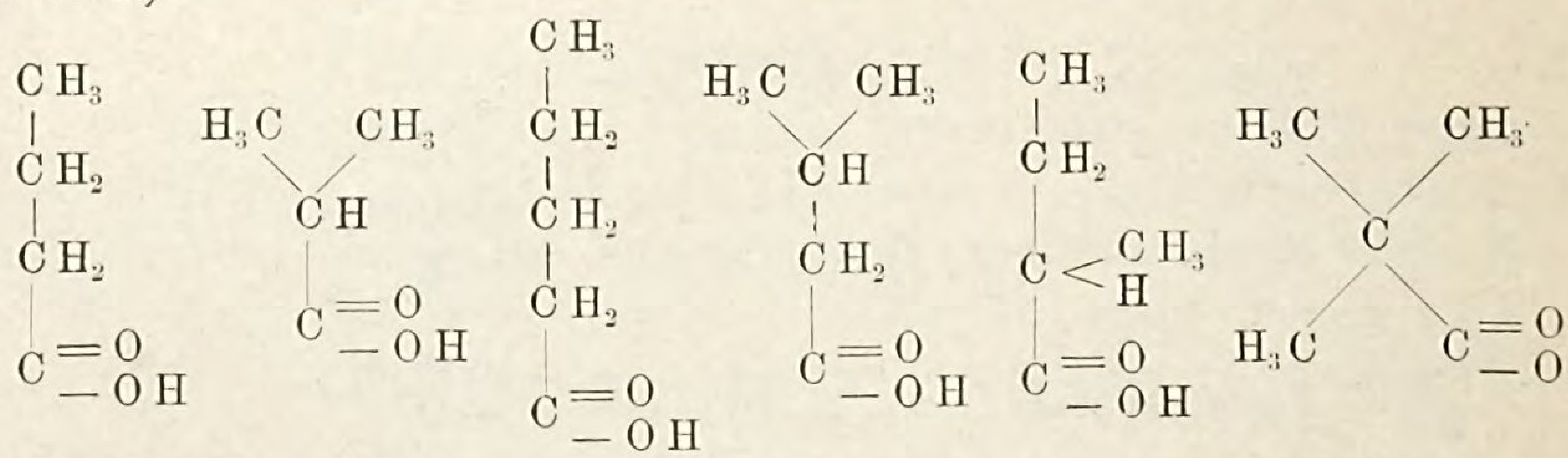
Durch Oxydation der primären einsäurigen Alkohole (bez. der Aldehyde) der Paraffinreihe gelangt man zu einer homologen Reihe einbasischer Säuren der Formel $C_n H_{2n} O_2$. Man nennt diese Reihe Fettsäurereihe, weil derselben die der wichtigen Gruppe der Fette zu Grunde liegenden Säuren angehören. Das erste Glied dieser Reihe ist die Ameisensäure, welche als Carboxylwasserstoff $C \begin{array}{l} -H \\ =O \\ -OH \end{array}$ aufzufassen ist.

Die bisher bekannten Glieder der Reihe sind die:

Ameisensäure,	$C H_2 O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -H \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Essigsäure,	$C_2 H_4 O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C H_3 \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Propionsäure,	$C_3 H_6 O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_2 H_5 \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Buttersäuren,	$C_4 H_8 O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_3 H_7 \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Valeriansäuren,	$C_5 H_{10} O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_4 H_9 \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Capronsäuren,	$C_6 H_{12} O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_5 H_{11} \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Oenanthylsäuren,	$C_7 H_{14} O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_6 H_{13} \\ =O \\ -O H, \end{array}$
Caprylsäuren,	$C_8 H_{16} O_2$	oder	$C \begin{array}{l} -C_7 H_{15} \\ =O \\ -O H, \end{array}$

Pelargonsäure,	$C_9H_{18}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_8H_{17} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Caprinsäure,	$C_{10}H_{20}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_9H_{19} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Undecylsäure,	$C_{11}H_{22}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{10}H_{21} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Laurinsäure,	$C_{12}H_{24}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{11}H_{23} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Tridecylsäure,	$C_{13}H_{26}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{12}H_{25} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Myristinsäure,	$C_{14}H_{28}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{13}H_{27} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Pentadecylsäure,	$C_{15}H_{30}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{14}H_{29} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Palmitinsäure,	$C_{16}H_{32}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{15}H_{31} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Margarinsäure,	$C_{17}H_{34}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{16}H_{33} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Stearinsäure,	$C_{18}H_{36}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{17}H_{35} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Arachinsäure,	$C_{20}H_{40}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{19}H_{39} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Behensäure,	$C_{22}H_{44}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{21}H_{43} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Hyänasäure,	$C_{25}H_{50}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{24}H_{49} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Cerotinsäure,	$C_{27}H_{54}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{26}H_{53} \\ =O \\ -OH, \end{cases}$
Melissinsäure,	$C_{30}H_{60}O_2$	oder	$C\begin{cases} -C_{29}H_{59} \\ =O \\ -OH. \end{cases}$

Jedes nächstfolgende Glied dieser Reihe ist von dem vorhergehenden durch ein Mehr von CH_2 unterschieden und kann entstanden gedacht werden durch Ersatz eines Wasserstoffatoms des vorhergehenden Gliedes durch die Methylgruppe CH_3. Findet dieser Ersatz in einem End-Kohlenwasserstoffrest statt, so entstehen die normalen Säuren, in anderem Falle werden isomere Säuren gebildet. Während von den drei ersten Gliedern nur je eine Säure möglich ist, giebt es von dem vierten Glied bereits zwei isomere Säuren, von dem fünften Glied vier isomere Säuren u. s. w. (Vergl. die isomeren Verbindungen in der Kohlenwasserstoffreihe S. 272.):



Normal-Buttersäure, Iso-Buttersäure — 2 isomere Buttersäuren

Normal-Valeriansäure, Iso-*) Valeriansäure, Methyl-Aethyl-Essigsäure, Trimethyl-Essigsäure — 4 isomere Valeriansäuren.

Ameisensäure, Acidum formicicum, Acidum formicarum, $C\begin{matrix}-H\\=O\\-OH\end{matrix}$, findet sich im freien Zustande in den Ameisen (besonders in Formica rufa), in den Brennstacheln mancher Insekten, in den Brennhaaren der Brennnessel (Urtica urens und dioica), in den Fichtennadeln, im Terpentin u. s. w. Sie bildet sich bei der Oxydation des Methylalkohols, entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloroform, Bromoform, Jodoform:

$$\underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{4KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{HCO.OK}_{\text{Kaliumformiat}} + \underbrace{3KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Auch bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Chloral, sowie beim Erhitzen des ersteren mit Kohlenoxyd auf 100°:

$$\underbrace{KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd}} = \underbrace{HCO.OK}_{\text{Kaliumformiat,}}$$

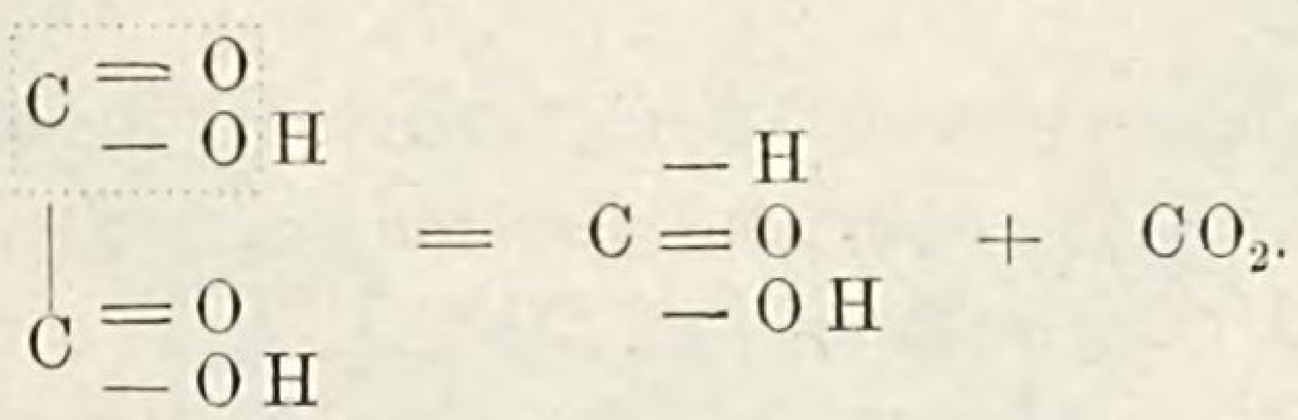
*) Die in der Baldrianwurzel vorkommende Baldriansäure ist Isovaleriansäure.

oder endlich bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf Kohlensäureanhydrid, welches sich in einer durch lauwarmes Wasser abgesperrten Glocke befindet, wird Ameisensäure gebildet:

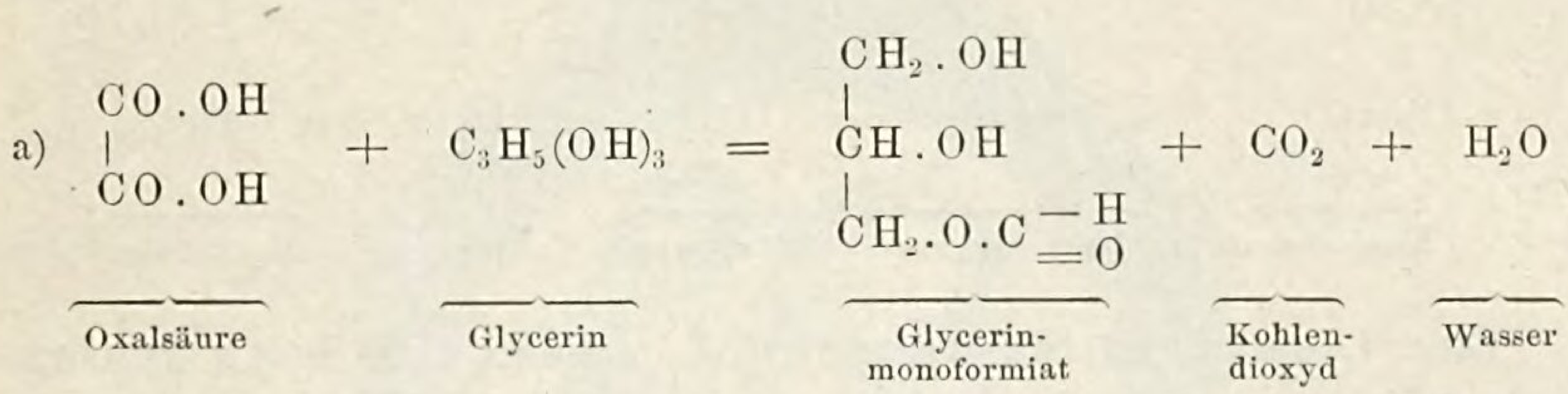
$$\underbrace{2K}_{\text{Kalium}} + \underbrace{2CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{HCO.OK}_{\text{Kaliumformiat}} + \underbrace{KHCO_3}_{\text{Kaliumbicarbonat.}}$$

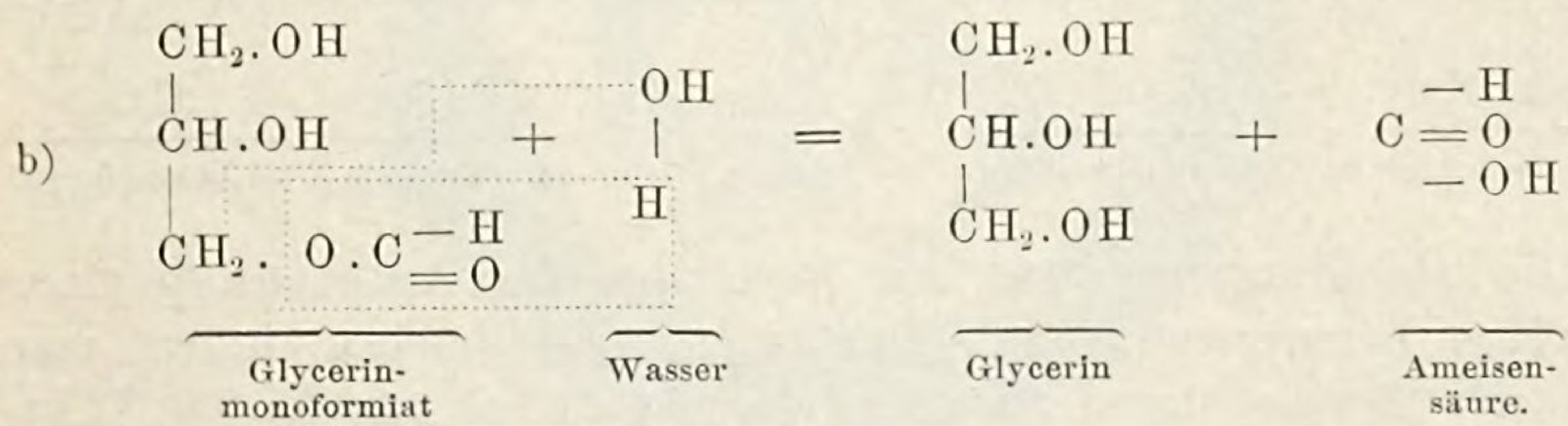
Wird nach Liebig 1 Th. Stärke der oxydirenden Einwirkung von Braunstein (4 Th.), conc. Schwefelsäure (4 Th.) und Wasser (4 Th.) unterworfen, so destillirt Ameisensäure.

Die Darstellung derselben geschieht jedoch meist aus Oxalsäure, die beim Erhitzen unter Kohlensäureabgabe in Ameisensäure übergeht:



Zur Erzielung guter Ausbeuten nach diesem Verfahren erhitzt man zweckmässig ein Gemisch gleicher Theile krystallisirter Oxalsäure und Glycerin. Hierbei wird zunächst ein Glycerinäther der Ameisensäure (Glycerinformiat) gebildet, welcher durch die Einwirkung von Wasser in Glycerin und Ameisensäure zerlegt wird:

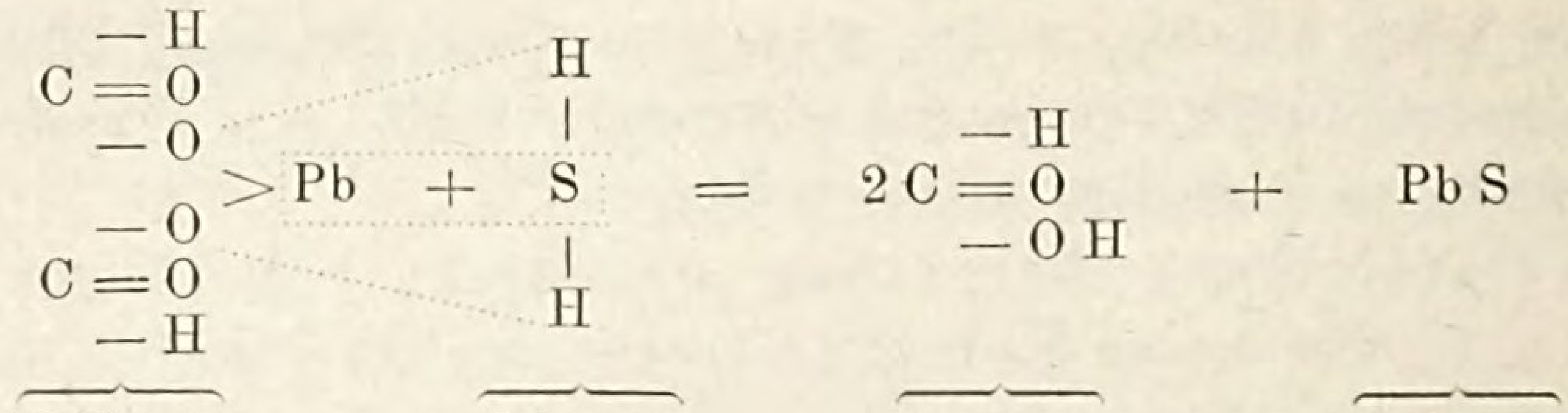




Man erhält durch Destillation nach diesem Verfahren eine bis gegen 50 Proc. Ameisensäure haltende wässerige Lösung, welche zur Herstellung der Ameisensäure des Deutschen Arzneibuches entsprechend mit Wasser verdünnt werden muss. Letztere soll das

spec. Gew. 1,060 bis 1,063 besitzen, was einem Gehalt von 24 bis 25 Procent Ameisensäure entspricht.

Eine wasserfreie Ameisensäure erzielt man durch Zerlegung von Bleiformiat (ameisensaurem Blei), welches beim Versetzen einer wässerigen Ameisensäurelösung mit Bleiessig gefällt wird, mit Schwefelwasserstoff:



Bleiformiat — Schwefelwasserstoff — Ameisensäure — Bleisulfid.

Die reine Ameisensäure ist eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack. Sie besitzt das spec. Gew. 1,2353 bei 15° und siedet bei 99°.

Die Ameisensäure äussert zufolge der in ihrem Molekül enthaltenen Aldehydgruppe $\begin{matrix} -H \\ C=O \\ -H \end{matrix}$, wie die Aldehyde, Reduktionserscheinungen. Schüttelt man fein vertheiltes Quecksilberoxyd mit wässeriger Ameisensäure, so wird letztere zu Kohlensäure oxydirt und das Quecksilberoxyd zu metallischem, grauem Quecksilber reducirt:

$$\underbrace{C{=}O\begin{matrix}-H\\ \\-OH\end{matrix}}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{OHg}_{\text{Quecksilberoxyd}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber.}}$$

Eine Lösung von Silbernitrat wird in Folge der durch Ameisensäure bewirkten Ausscheidung von metallischem Silber geschwärzt:

$$\underbrace{2\,AgNO_3}_{\text{Silbernitrat}} + \underbrace{H.CO.OH}_{\text{Ameisensäure}} = \underbrace{2\,Ag}_{\text{Silber}} + \underbrace{2\,HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Die Ameisensäure dient zur Bereitung des Ameisenspiritus (Spiritus formicarum) des Deutschen Arzneibuches, indem man 2 Th. der 25procentigen Säure in einem Gemisch aus 35 Th. Weingeist (von 96 Proc.) und 13 Th. Wasser löst. Der Ameisenspiritus enthält daher gegen 1 Proc. reine Ameisensäure.

Essigsäure, Acidum aceticum, $CH_3-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$, entsteht bei der Oxydation des Aethylalkohols. Bei der sog. Essigsäuregährung

und der trockenen Destillation des Holzes erhält man verdünnte Essigsäurelösungen, welche den Namen **Essig** führen und je nach

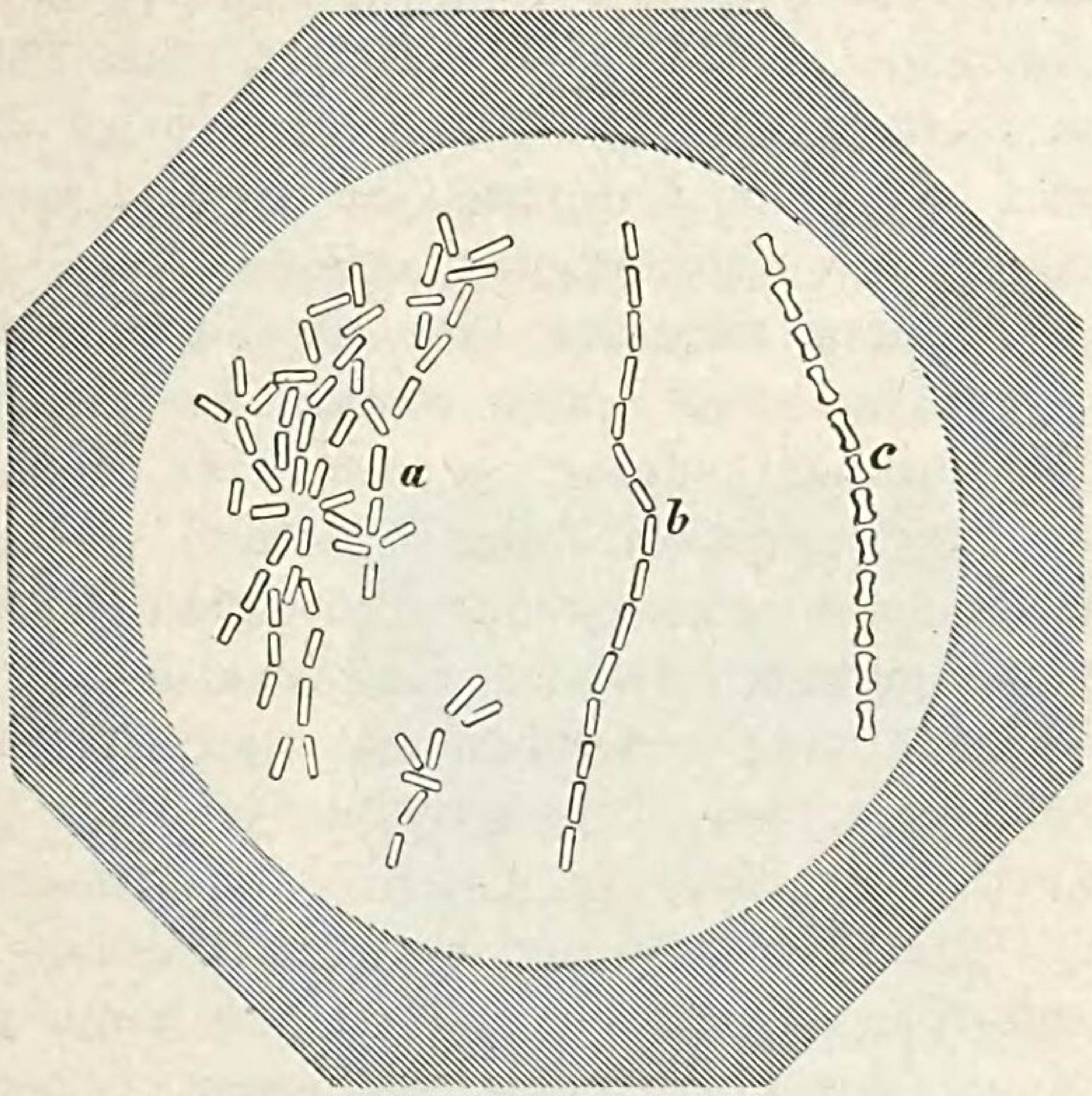


Fig. 62. Essigsäure-Bacillen.
500fache lineare Vergrösserung.

ihrer Herkunft mit besonderen Bezeichnungen (Weinessig, Bier-essig, Holzessig u. s. w.) versehen werden. Da der Darstellung

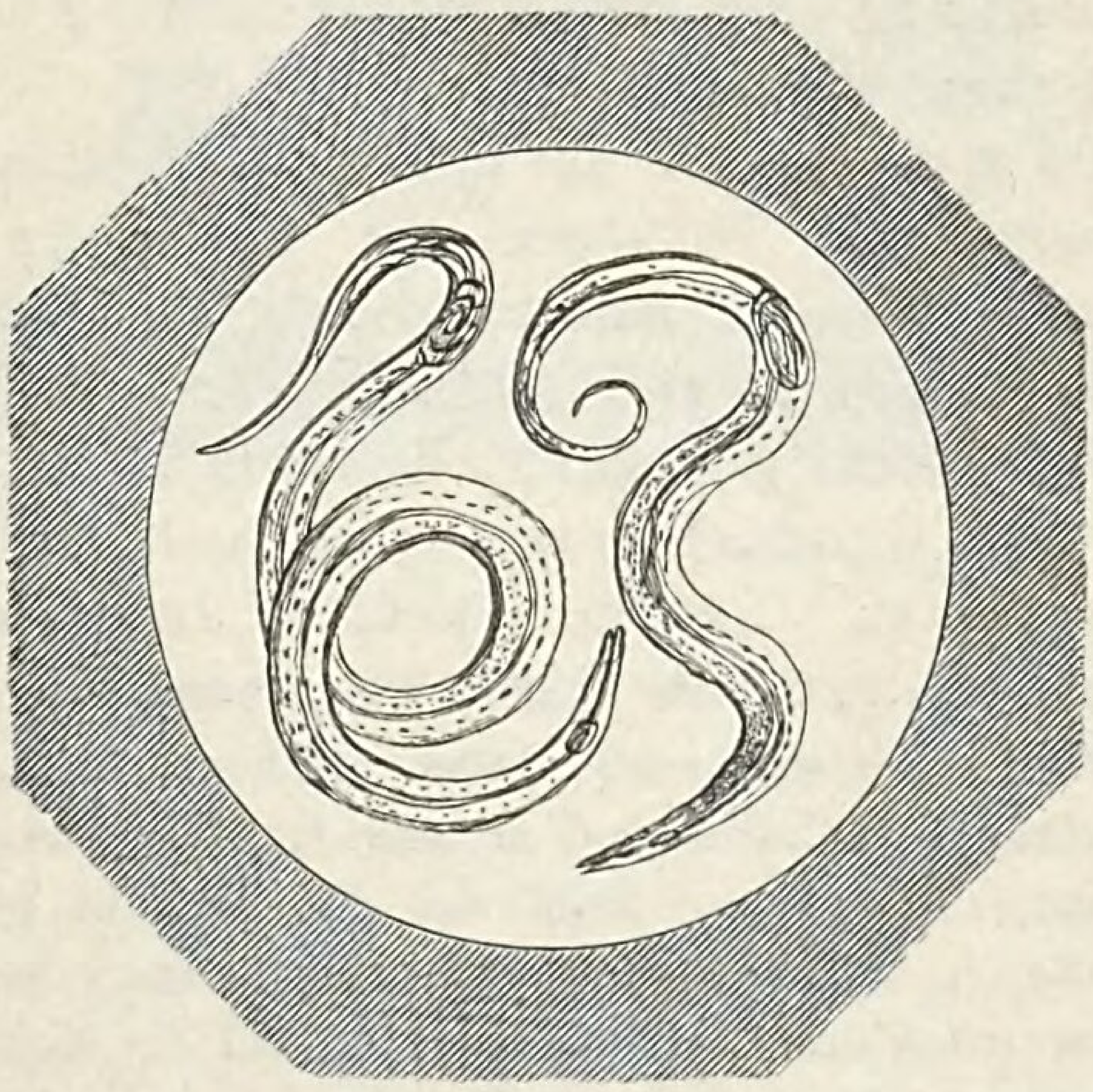


Fig. 63. Essigälchen.
50fache lineare Vergrösserung.

der reinen Essigsäure stets diejenige des Essigs vorangeht, so soll letztere zunächst betrachtet werden.

Das älteste Verfahren der Essigbereitung besteht darin, dass man verdünnte alkohol- oder zuckerhaltige Flüssigkeiten, wie Wein, Bier, Fruchtsäfte, Bierwürze u. s. w. bei Luftzutritt einer Temperatur von 20°—35° aussetzt. Durch die Thätigkeit eines Pilzes, des Essigpilzes (Bacillus acidi acetici, Mycoderma aceti) wird eine Essigsäuregährung bewirkt, d. h. der Aethylalkohol wird in Essigsäure umgewandelt. Zuckerhaltige Flüssigkeiten erleiden durch die Thätigkeit pflanzlicher Organismen zunächst eine alkoholische Gährung, und der gebildete Alkohol wird dann durch die Essigpilze oxydirt. Letztere sind vermuthlich befähigt, Sauerstoff zu ozonisiren, wodurch letzterer seine Oxydationskraft dem Alkohol gegenüber äussern kann. Man erhält sauer schmeckende Flüssigkeiten, welche je nach Art der verwendeten alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeit von verschiedener Farbe und verschiedenem Geruch und Geschmack sind. Man bezeichnet diese Flüssigkeiten je nach ihrer Herkunft als Wein-, Bier-, Fruchtessig (Aepfel-, Himbeer-, Pflaumenessig u. s. w.). Die Essigbildung wird in alkohol- oder zuckerhaltigen Flüssigkeiten schneller hervorgerufen, wenn man denselben eine kleine Menge fertigen Essigs hinzusetzt. Letzterer enthält stets Essigpilze. In Fig. 62 sind solche Essigsäure-Bacillen in verschiedener Form bei 500facher linearer Vergrösserung abgebildet, während Fig. 63 die Abbildung der im Essig sich häufig findenden, den Nematoden angehörenden Essigälchen (Leptodera oxyphila oder Anguilla aceti), 0,2—0,5 cm lange, schlanke Fadenwürmer von grosser Beweglichkeit wiedergiebt.

Die grössten Mengen des in den Handel gelangenden Essigs werden aber nach dem Verfahren der sog. Schnellessigfabrikation gewonnen. Dieses Verfahren besteht darin, dass man reinen verdünnten Aethylalkohol, mit 20 Proc. fertigen Essigs versetzt (Essiggut), in besonders gebauten, 2 bis 3 m hohen und 1 bis 1,5 m weiten Fässern (den Gradirfässern oder Essigbildnern) (Fig. 64) der Oxydation aussetzt. Letztere geschieht auch hier in Folge der Ozonisirung des Luftsauerstoffs durch die Essigsäure-Bacillen.

Auf dem siebartig durchlöcherten Boden des Gradirfasses sind Buchenholzspähne, welche vorher ausgekocht und sodann mit Essig angefeuchtet wurden, locker aufgeschichtet. Im oberen Theil des Fasses ruht auf einem Falz die hölzerne Siebbütte d, deren siebartige Durchlöcherung durch herabhängende baumwollene Fäden geschlossen ist. Man giesst auf die Siebbütte ein Gemisch aus 1 Th. 60procentigen Weingeistes, 5 Th. Wasser und 1,5 Th. Essig, welches an den Fäden auf die Spähne langsam herabtropft. An der seitlichen Wandung des Fasses befinden sich kleine Oeffnungen (e), in der Siebbütte weitere, offene Glasrohre, damit die atmosphärische Luft ungehinderten Zu- und Austritt hat. Das aus Glas gefertigte Heberrohr g steigt bis zur untersten Löcherreihe auf,

so dass der Theil des Fasses unter dem Siebboden i stets mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Hierdurch wird ein zu schnelles Abkühlen des Inhalts des Gradirfasses vermieden. Dem herabtropfenden Essiggut ist durch die Hobelspähne eine grosse Oberfläche geboten. Zufolge der Oxydationswirkung findet eine Temperaturerhöhung bis auf 40° statt, über welche hinaus aber eine Erwärmung nicht gehen darf, will man nicht Verluste an Weingeist und bereits gebildeter Essigsäure erleiden. Man mässigt die Wärme durch Aufgiessen kalten Essiggutes. Das aus dem Gradirfass Abfliessende giebt man in die Siebbütte eines zweiten Gradirfasses und bewirkt schliesslich noch in einem dritten Gradirfass die vollständige Ueberführung des Aethylalkohols in Essigsäure.

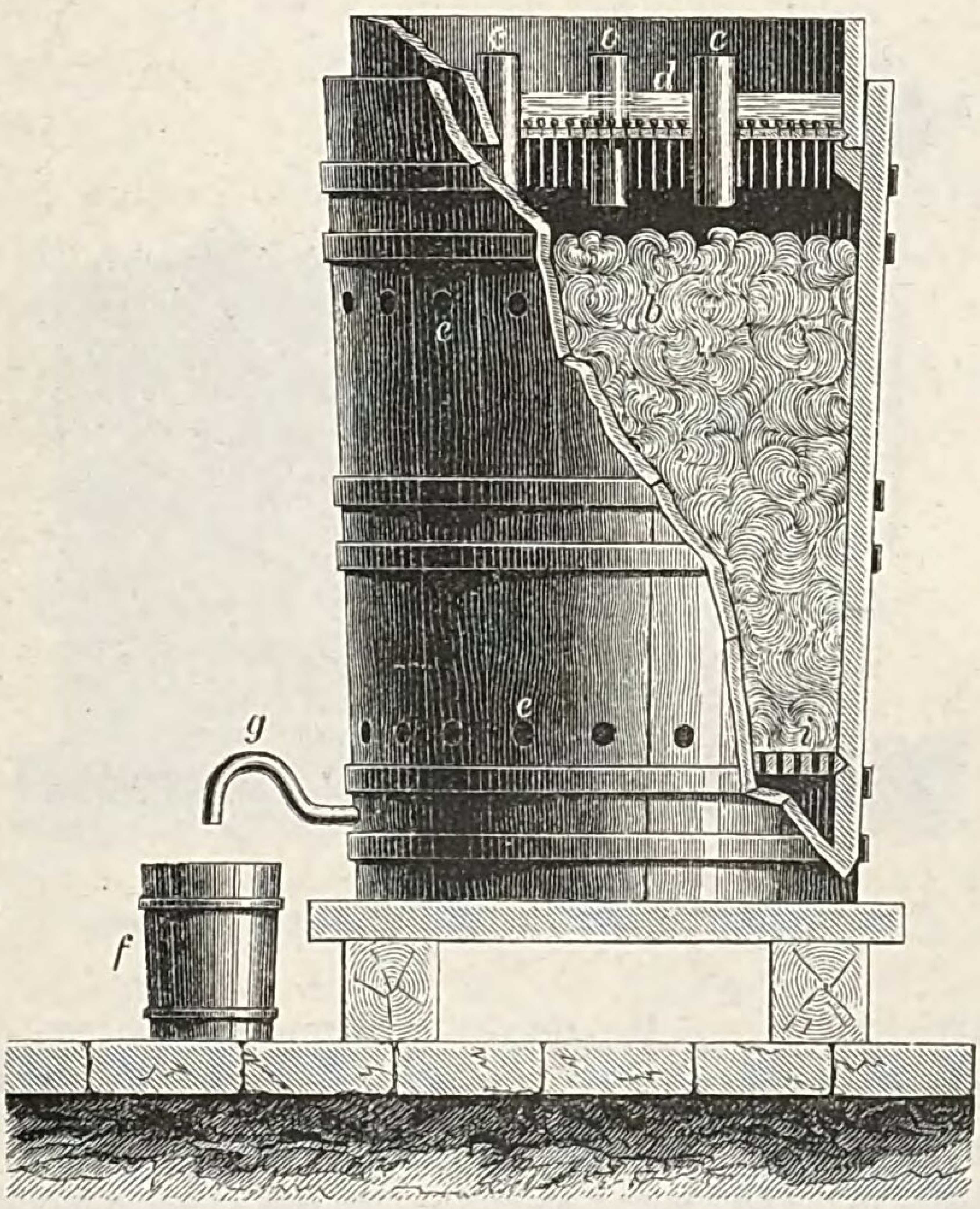


Fig. 64. Gradirfass oder Essigbildner.

Man kann, wenn jedem Aufgusse noch etwas Weingeist hinzugesetzt wird, den Essigsäuregehalt des Essigs auf 12—14 Proc. bringen. Meist enthält derselbe jedoch weniger. Das Deutsche Arzneibuch lässt einen Essig (Acetum) verwenden, welcher einen Mindestgehalt von 6 Proc. Essigsäure haben muss.

Bei der trockenen Destillation des Holzes wird neben gasförmigen und theerartigen Produkten eine wässerige Flüssigkeit erhalten, deren wichtigste Bestandtheile Essigsäure, Methylalkohol, Aceton, Furfurol und empyreumatische Stoffe verschiedener Art sind. Man nennt dieses Destillat Holzessig, Acetum pyrolig-

nosum. Das Rohdestillat stellt eine braune, nach Theer und zugleich nach Essigsäure riechende, sauer und bitterlich schmeckende Flüssigkeit dar, aus welcher beim Aufbewahren theerartige Körper sich abscheiden. Sie enthält gegen 6 Proc. Essigsäure. Durch nochmalige Destillation erhält man daraus den rektificirten Holzessig, Acetum pyrolignosum rectificatum, eine farblose oder gelbliche, klare Flüssigkeit von brenzlichem und saurem Geruch und Geschmack, welche nach dem Deutschen Arzneibuch mindestens 4,5 Proc. Essigsäure enthalten soll.

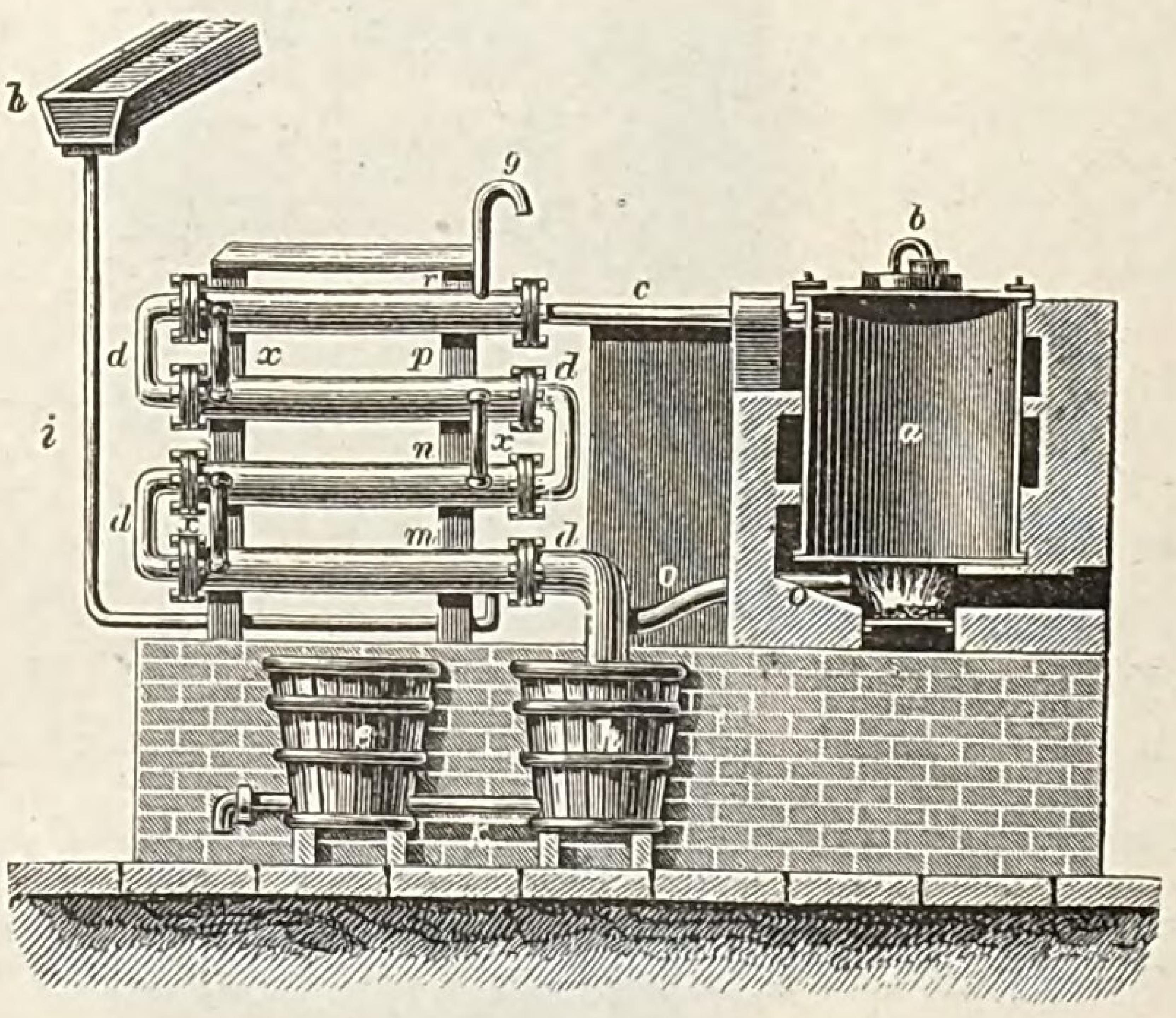


Fig. 65. Vorrichtung zur Destillation von Holzessig.

Zur Verarbeitung auf Holzessig kommen Fichten-, Birken- und Buchenholz in Anwendung. Die Destillation wird meist in stehenden Cylindern aus Gusseisen vorgenommen (Fig. 65).

Nach Abheben des Deckels b wird die Retorte a mit dem kleingespaltenen Holz (noch besser mit Sägespähnen) beschickt. Durch ein Röhrensystem, welches durch Zufluss von Wasser gekühlt wird, werden die Destillationsprodukte verdichtet und sammeln sich in h und e, während die gasigen Produkte (Kohlenoxyd, Methan u. s. w.) durch o in den Feuerungsraum geleitet werden und als Heizstoffe dienen.

Der Holzessig wird neben der Gewinnung von Methylalkohol und Aceton und seiner immerhin beschränkten Anwendung als Arzneimittel vorzugsweise zur Gewinnung der Essigsäure benutzt.

Zu dem Zwecke neutralisirt man den Holzessig mit Calciumhydroxyd und unterwirft die Flüssigkeit der Destillation, wobei Methylalkohol und Aceton in das Destillat übergehen. Den Destillationsrückstand löst man in Wasser, trennt die theerartigen Pro-

dukte durch Filtration und versetzt die Lösung des Calciumacetats mit Natriumsulfat, wobei sich schwer lösliches Calciumsulfat abscheidet, während Natriumacetat in Lösung bleibt. Man dampft dieselbe zur Trockene ein, erhitzt längere Zeit auf 250°—260° und destillirt mit Schwefelsäure die Essigsäure ab:

$$\underbrace{CH_3.COONa}_{\text{Natriumacetat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{CH_3.COOH}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{NaHSO_4}_{\text{saures Natriumsulfat.}}$$

Die reine Essigsäure, Acidum aceticum concentratum, Acidum aceticum glaciale, bildet unterhalb der Temperatur von 16° eine aus rhombischen Tafeln bestehende, eisartige Krystallmasse (daher die Bezeichnung Eisessig), welche gegen 17° zu einer farblosen, stechend sauer riechenden und schmeckenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 118° schmilzt. Die reine Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

Das Acidum aceticum des Deutschen Arzneibuches soll das spec. Gew. 1,064 besitzen, welches einem Procentgehalt von 96 an reiner Essigsäure entspricht. Ausserdem ist ein Acidum aceticum dilutum (verdünnte Essigsäure) officinell, welches in 100 Theilen 30 Theile Essigsäure enthalten soll und das spec. Gew. 1,041 besitzt.

Salze der Essigsäure.

Kaliumacetat, essigsaures Kalium, Kalium aceticum, $CH_3.COOK$, wird durch Sättigen von Essigsäure mit Kaliumcarbonat und Eindampfen auf dem Wasserbade zur Trockene als ein weisses, zerfliessliches Salz erhalten. Das Deutsche Arzneibuch schreibt, da der zerfliesslichen Eigenschaft halber trockenes Salz nur schlecht aufbewahrt werden kann, die Bereitung eines Liquor Kalii acetici vor: Zu 50 Th. verdünnter Essigsäure (= 30 Proc. Essigsäure) fügt man allmählich 24 Th. Kaliumbicarbonat, erhitzt zum Sieden, neutralisirt hierauf vollständig mit Kaliumbicarbonat und verdünnt die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser bis zu einem spec. Gew. 1,176 bis 1,180. Man erhält so eine klare, farblose Flüssigkeit, von welcher 3 Th. 1 Th. Kaliumacetat enthalten.

Natriumacetat, essigsaures Natrium, Natrium aceticum, $CH_3COONa + 3H_2O$, wird durch Sättigen des rohen Holzessigs mit Natriumcarbonat, Abdampfen zur Trockene, Erhitzen bis 250°, Aufnehmen in Wasser und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen. Es krystallisirt in monoklinen Prismen, welche in warmer, trockener Luft verwittern.

Ammoniumacetatlösung, Liquor Ammonii acetici. Durch Eindampfen einer durch Ammoniak gesättigten Essigsäurelösung lässt sich ein Ammoniumacetat der Zusammensetzung $CH_3.COONH_4$ nicht gewinnen, da beim Eindunsten unter Ammoniakverlust saure Salze verschiedener Zusammensetzung entstehen. Nach dem Deutschen Arzneibuch ist ein Liquor Ammonii acetici officinell, welcher durch Mischen von 5 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und

6 Th. verdünnter Essigsäure (= 30 Proc. Essigsäure), Erhitzen bis zum Sieden, nach vollständigem Erkalten Neutralisiren mit Ammoniak und Verdünnung mit Wasser auf ein spec. Gew. von 1,032 bis 1,034 (= 15 Proc. Ammoniumacetat) bereitet wird.

Bleiacetat, essigsaures Blei, Bleizucker, Plumbum aceticum, $\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}>Pb+3H_2O$. Zur Darstellung desselben löst man fein geschlämmtes Bleioxyd bei gelinder Wärme in verdünnter Essigsäure und dampft die Lösung zur Krystallisation ein.

Das Bleiacetat bildet farblose, durchscheinende, schwach verwitternde Krystalle oder weisse krystallinische Massen, welche nach Essigsäure riechen, sich in 2,3 Th. Wasser und in 29 Th. Weingeist lösen. Die wässerige Lösung besitzt einen süsslich zusammenziehenden Geschmack. Die verdünnte wässerige Lösung trübt sich in Folge der Einwirkung von Kohlensäure der Luft oder des Wassers, indem sich kohlensaures Blei abscheidet. Die gleichzeitig frei werdende geringe Menge Essigsäure verhindert einen weiteren Eingriff der Kohlensäure. Auch beim Aufbewahren des krystallisirten Bleiacetats erleidet dasselbe durch die Kohlensäure der Luft eine oberflächliche Zersetzung und löst sich dann trübe in Wasser.

Basisches Bleiacetat, basisch essigsaures Blei, Plumbum subaceticum, ist eine Verbindung, welche in dem medicinisch verwendeten **Bleiessig**, **Liquor Plumbi subacetici**, Acetum Plumbi, enthalten ist. Das Bleiacetat vermag sich mit dem Bleioxyd zu verschiedenen basischen Salzen zu verbinden, indem man entweder die Lösung von Bleiacetat mit Bleioxyd erwärmt oder beide Körper durch Zusammenschmelzen vereinigt. Es sind Verbindungen bekannt, die als halbbasisch-, als einfach-, zweifach-, fünffachbasisch-essigsaures Blei anzusehen sind. Von diesen ist das halbbasisch-essigsaure Blei der Zusammensetzung $2(CH_3COO)_2Pb + PbO + H_2O$ in dem Bleiessig enthalten. Man pflegt dieses basische Salz auch als basisches Blei-$^2/_3$-Acetat zu bezeichnen, d. h. es sind in dem Molekül 2 Bleiacetatgruppen und 3 Bleiatome enthalten.

Zur Bereitung des Bleiessigs verreibt man 1 Th. Bleiglätte (Bleioxyd) mit 3 Th. Bleiacetat und erhitzt unter Zusatz von 0,5 Th. Wasser in einem bedeckten Gefässe auf dem Wasserbade, bis eine gleichmässig weisse oder röthlichweisse Mischung entstanden ist. Man fügt sodann noch $9^1/_2$ Th. Wasser allmählich hinzu, stellt, wenn die Masse ganz oder bis auf einen kleinen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, die letztere in einem wohl verschlossenen Gefäss zum Absetzen bei Seite und filtrirt schliesslich.

Der Bleiessig bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von süssem, zusammenziehendem Geschmack. Spec. Gew. 1,235 bis 1,240. Kohlen-

säurehaltiges Wasser ruft darin eine Fällung von basischem Bleicarbonat hervor. Bleiessig trübt sich daher beim Stehen an der Luft.

Der Bleiessig findet pharmaceutische Anwendung vorwiegend zur Bereitung von Bleiwasser (Aqua Plumbi, Aqua Goulardi) und von Bleisalbe (Unguentum Plumbi, Ung. Saturni).

Basisches Aluminiumacetat. Das neutrale Aluminiumacetat $(CH_3COO)_3Al$ ist nur in wässeriger Lösung bekannt und wird durch Zusammenbringen von Aluminiumsulfatlösung mit einer äquivalenten Menge Baryumacetatlösung erhalten, wobei sich Baryumsulfat abscheidet. Das in dem als Antisepticum benutzten Liquor Aluminii acetici (Aluminiumacetatlösung, essigsaure Thonerdelösung) enthaltene basische Salz entspricht der Zusammensetzung $(CH_3COO)_2(OH)Al$ und lässt sich durch die Konstitutionsformel $Al\begin{matrix}-OOC.CH_3{}^{*)}\\-OH\\-OOC.CH_3\end{matrix}$ ausdrücken.

Zur Darstellung der Aluminiumacetatlösung lässt das Deutsche Arzneibuch 30 Th. Aluminiumsulfat in 80 Th. Wasser lösen, 36 Th. verdünnter Essigsäure zusetzen und in diese Flüssigkeit allmählich unter beständigem Umrühren 13 Th. Calciumcarbonat, mit 20 Th. Wasser angerieben, eintragen. Die Mischung bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Wärme stehen und wird inzwischen wiederholt umgerührt. Nach dem Durchseihen wird der Niederschlag (Calciumsulfat) ohne Auswaschen gepresst und die Flüssigkeit filtrirt.

Die Essigsäure führt einen Theil des Calciumcarbonats unter Entwicklung von Kohlensäure in Calciumacetat über; letzteres setzt sich mit Aluminiumsulfat in Calciumsulfat und Aluminiumacetat um, während ein anderer Theil des Aluminiumsulfats mit dem im Ueberschuss vorhandenen Calciumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung Aluminiumhydroxyd bildet. Dieses erzeugt mit dem Aluminiumacetat basisches Salz von obiger Zusammensetzung. Die chemischen Vorgänge lassen sich daher durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

a) $\underbrace{6CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{12CH_3COOH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{6(CH_3COO)_2Ca}_{\text{Calciumacetat}} + \underbrace{6H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{6CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$

b) $\underbrace{6(CH_3COO)_2Ca}_{\text{Calciumacetat}} + \underbrace{2Al_2(SO_4)_3}_{\text{Aluminiumsulfat}} = \underbrace{4(CH_3COO)_3Al}_{\text{Aluminiumacetat}} + \underbrace{6CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat.}}$

c) $\underbrace{Al_2(SO_4)_3}_{\text{Aluminiumsulfat}} + \underbrace{3CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} + \underbrace{3CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat}} + \underbrace{3CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$

d) $\underbrace{4(CH_3COO)_3Al}_{\text{Aluminiumacetat}} + \underbrace{2Al(OH)_3}_{\text{Aluminiumhydroxyd}} = \underbrace{6(CH_3COO)_2(OH)Al}_{\text{Basisches Aluminiumacetat.}}$

*) Bei Annahme der Vierwerthigkeit des Aluminiums (s. Aluminium S. 170) muss die Formel verdoppelt werden $(CH_3COO)_4(OH)_2Al_2$. Dieses Salz kann dann als basisches Aluminium-$^2/_3$-Acetat bezeichnet werden.

Zufolge dieser Gleichungen sind

3	Moleküle Aluminiumsulfat	= 1999,8 Gew.-Th.	$Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$		= 30
12	- Essigsäure	= 2400 - -	CH_3COOH	(30proc.)	= 36
9	- Calciumcarbonat	= 900 - -	$CaCO_3$		= 13

erforderlich, so dass die vom Arzneibuch angegebenen Mengen diesen Verhältnissen entsprechen.

Die Aluminiumacetatlösung bildet eine klare, farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,044 bis 1,046 und enthält 7,5 bis 8 Proc. basisches Salz. Beim Erhitzen im Wasserbade gerinnt sie nach Zusatz des fünfzigsten Theils Kaliumsulfat und wird nach dem Erkalten in kurzer Zeit wieder flüssig und klar. Diese Reaktion beruht darauf, dass in der Wärme zwischen basischem Aluminiumacetat und Kaliumsulfat eine Umsetzung in dem Sinne erfolgt, dass unter Bildung von Aluminiumsulfat und Kaliumacetat sich Aluminiumhydroxyd gelatinartig abscheidet. Beim Abkühlen vollzieht sich wieder eine Umsetzung in entgegengesetztem Sinne, und das Aluminiumhydroxyd wird vom Aluminiumacetat gelöst.

Erwärmt man die basische Aluminiumacetatlösung für sich auf gegen 40°, so scheidet sich unter Abspaltung von Essigsäure ein unlösliches basisches Salz ab.

Cupriacetat, *essigsaures Kupfer, Cuprum aceticum,* $(CH_3.COO)_2Cu + H_2O$, auch *krystallisirter Grünspan* genannt, wird durch Auflösen von gewöhnlichem Grünspan (basisch essigsaurem Kupfer) in verdünnter Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Er bildet dunkelblaugrüne, monokline Krystalle. Der *Grünspan, Aerugo, Cuprum subaceticum,* besteht aus basischem Cupriacetat verschiedener Zusammensetzung und wird in der Weise bereitet, dass man auf Kupferbleche verdünnte Essigsäurelösungen unter Luftzutritt einwirken lässt und die auf den Blechen sich erzeugende Grünspanschicht des öfteren abstreicht. Je nach der grösseren oder geringeren Basicität des Grünspans unterscheidet man zwischen *grüner* und *blauer* Handelswaare.

Unter dem Namen *Schweinfurter Grün, Giftgrün* wird eine Doppelverbindung von *Cupriacetat* und *Cupriarsenit* der Zusammensetzung $(CH_3COO)_2Cu + 3Cu(AsO_2)_2$ verstanden.

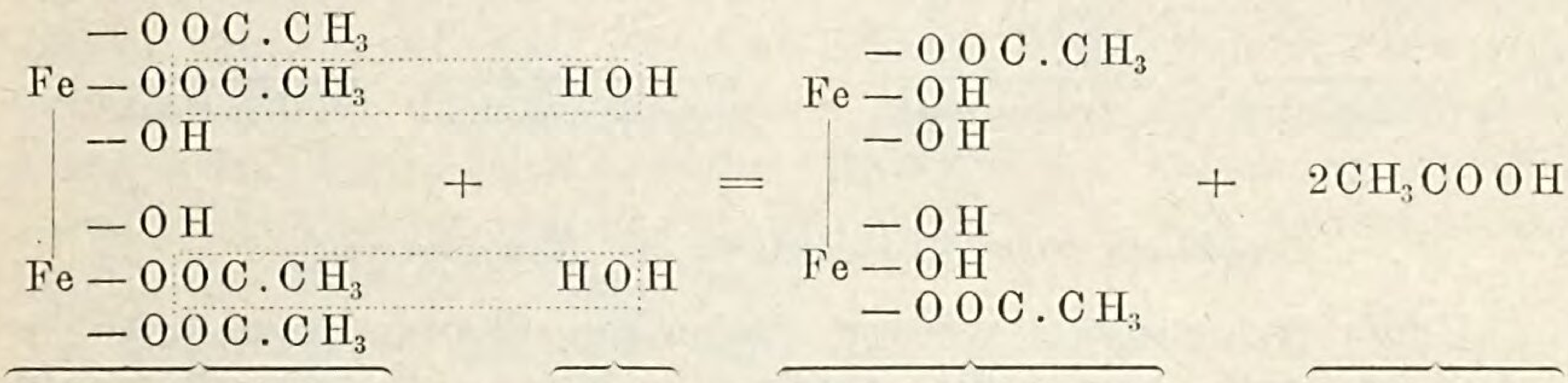
Basisches Ferriacetat. Neutrales Ferriacetat $(CH_3COO)_6Fe_2$ bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in der berechneten Menge Essigsäure. Ein basisches Ferriacetat der Zusammensetzung $(CH_3COO)_4(OH)_2Fe_2$ oder

$$\begin{array}{l} \quad -OOC.CH_3 \\ Fe-OOC.CH_3 \\ \,|\;\; -OH \\ \,| \\ \,|\;\; -OH \\ Fe-OOC.CH_3 \\ \quad -OOC.CH_3 \end{array}$$

, auch basisches *Ferri-⅔-Acetat* genannt, ist in dem *Liquor Ferri acetici* des Deutschen Arzneibuches enthalten.

Zur Bereitung desselben werden 5 Th. Ferrichloridlösung (spec. Gew. 1,280—1,282) mit 25 Th. Wasser verdünnt und alsdann unter Umrühren einer Mischung von 5 Th. Salmiakgeist (spec. Gew. 0,960) und 100 Th. Wasser hinzugefügt mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, dann möglichst stark ausgepresst und in einer Flasche mit 4 Th. verdünnter Essigsäure an einem kühlen Orte unter öfterem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis er sich fast vollkommen gelöst hat. Hierauf setzt man der filtrirten Lösung so viel Wasser zu, dass ihr spec. Gew. 1,087 bis 1,091 beträgt.

Die basische Eisenacetatlösung ist eine Flüssigkeit von rothbrauner Farbe. Spec. Gew. 1,087 bis 1,091. Sie scheidet in der Siedhitze unter Essigsäureabspaltung einen rothbraunen Niederschlag ab, welcher aus basischem Ferri-⅓-Acetat besteht:

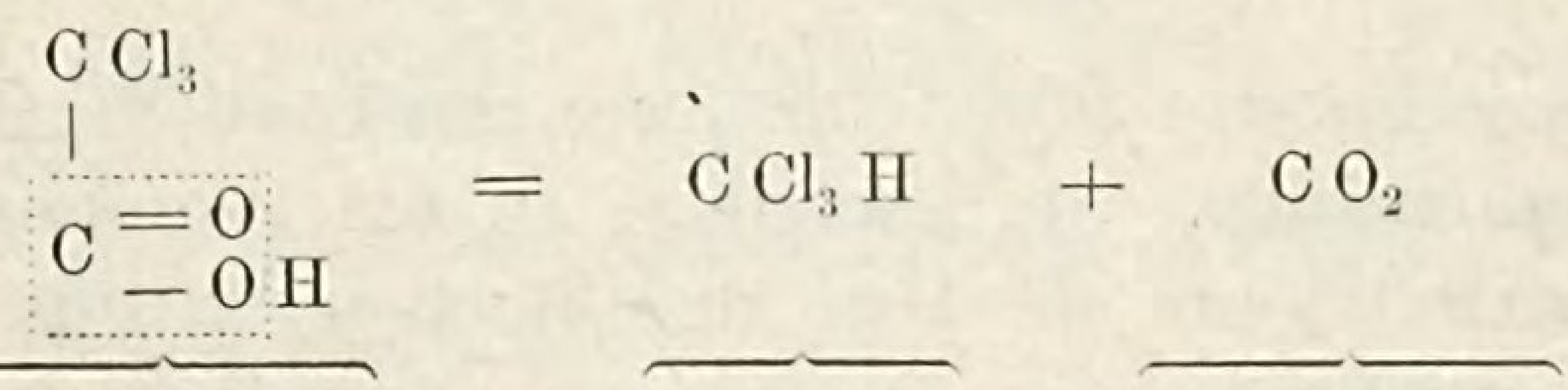


Basisches Ferri-⅔-Acetat — Wasser — Basisches Ferri-⅓-Acetat — Essigsäure.

Halogenabkömmlinge der Essigsäure.

Bei der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure, werden nach und nach die drei Methylwasserstoffatome derselben durch Chlor ersetzt, und man erhält Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure. Von diesen findet die

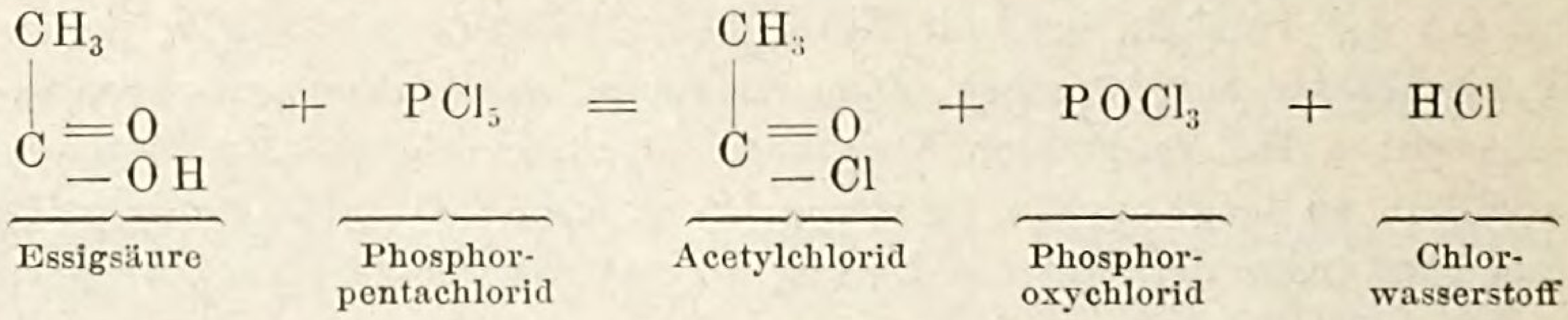
Trichloressigsäure, Acidum trichloraceticum, $CCl_3.COOH$, medicinische Verwendung. Sie bildet farblose, leicht zerfliessliche, rhomboëdrische Krystalle von schwach stechendem Geruch, in Wasser, Weingeist und Aether löslich, bei etwa 55° schmelzend und bei etwa 195° siedend. Die Krystalle entwickeln, mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, Chloroform. Die Trichloressigsäure zerfällt hierbei in Chloroform und Kohlensäure:



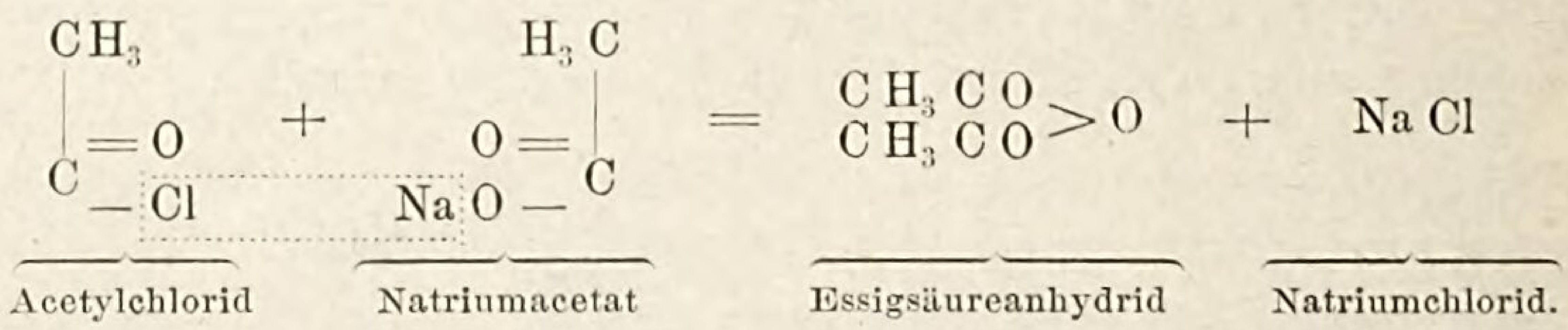
Trichloressigsäure — Chloroform — Kohlendioxyd.

Lässt man auf Essigsäure Phosphorpentachlorid einwirken, so

wird das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor ersetzt, und man gelangt zum Acetylchlorid*):



Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetat entsteht Essigsäureanhydrid:



Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Essigsäurereihe.

Unter Oxysäuren werden diejenigen Säuren verstanden, in deren Molekül ausser der Carboxylgruppe noch ein Hydroxyl enthalten ist. Sie tragen zugleich das Kennzeichen eines Alkohols und heissen deshalb auch Alkoholsäuren.

Zwei hierhergehörige Säuren sind die

Oxyessigsäure oder Glycolsäure und die

Oxypropionsäure oder Milchsäure.

Oxyessigsäure, Glycolsäure, $CH_2(OH).COOH$, entsteht als Kaliumsalz bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf monochloressigsaures Kalium oder beim Behandeln von Amidoessigsäure (Glycocoll) mit salpetriger Säure:

a) $\underbrace{CH_2Cl.COOK}_{\text{Monochloressigsaures Kalium}} + \underbrace{KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{CH_2(OH).COOK}_{\text{Oxyessigsaures Kalium}} + \underbrace{KCl}_{\text{Kaliumchlorid.}}$

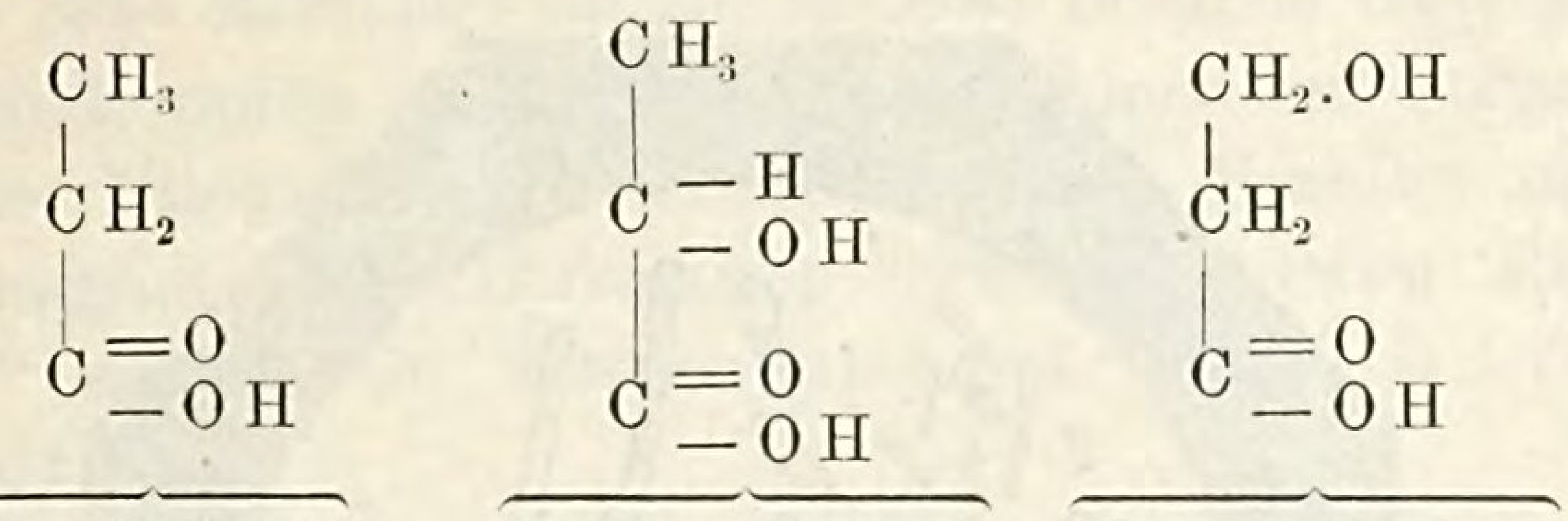
b) $\underbrace{CH_2(NH_2).COOH}_{\text{Amidoessigsäure}} + \underbrace{HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{CH_2(OH).COOH}_{\text{Oxyessigsäure}} + \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$

Die Oxyessigsäure bildet farblose, zerfliessliche Krystalle.

Oxypropionsäure. Je nachdem in der Propionsäure an Stelle eines Wasserstoffatoms in dem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenwasserstoffrest oder in dem von derselben entfernteren eine

*) Acetyl wird der einwerthige Rest $CH_3.CO-$ genannt.

Hydroxylgruppe getreten ist, unterscheidet man α- und β-Oxypropionsäure:



Propionsäure — α-Oxypropionsäure — β-Oxypropionsäure.

Die α-Oxypropionsäure wird wegen der darin enthaltenen Gruppe $CH_3 - CH =$ als Aethylidenmilchsäure, die β-Oxypropionsäure wegen der darin enthaltenen Aethylengruppe $- CH_2 - CH_2 -$ als Aethylenmilchsäure bezeichnet. Von der Aethylidenmilchsäure sind ferner zwei Formen bekannt, von welchen die eine optisch inaktiv, die andere optisch aktiv ist. Letztere heisst auch Para- oder Fleischmilchsäure, während die optisch inaktive die gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure ist, das Acidum lacticum des Deutschen Arzneibuches.

Milchsäure, optisch inaktive Aethylidenmilchsäure, Acidum lacticum, $CH_3 - CH.OH - COOH$. Die Milchsäure findet sich als Zersetzungsprodukt des Milchzuckers oder anderer Zuckerarten, des Gummis, Stärkemehls und vieler anderer organischer Stoffe im Thier- und Pflanzenreich, so im Magensaft, in der sauren Milch, im Sauerkraut, in den sauren Gurken, in eingemachten Früchten, in Pflanzenextrakten u. s. w.

Man gewinnt die Milchsäure durch die sog. Milchsäuregährung des Zuckers, welche durch Mikroorganismen veranlasst wird. Zwar können nachweislich eine grosse Zahl von Bakterienarten Milchsäuregährung hervorrufen, so die sämmtlichen Eiterpilze, besonders die Staphylokokken. Als die Ursache des freiwilligen Gerinnens der Kuhmilch nimmt man aber unter den Bakterien derselben einen besonderen Pilz an, welcher als Bacillus acidi lactici bezeichnet wird und in Fig. 66 abgebildet ist. Früher hielt man die sog. Glieder- oder Milchsäurehefe, das Oidium lactis (Fig. 67), für den Erreger der Milchsäuregährung, doch hat dieser, zwar fast in jeder Milch vorkommende Fadenpilz keinen Einfluss auf die Milchsäurebildung.

Als die Ursache der Buttersäuregährung wird u. a. der Bacillus butyricus (Fig. 66b) angesprochen.

Zur Bereitung der Milchsäure löst man 3 kg Rohrzucker und 15 g Weinsäure in 17 l siedenden Wassers und überlässt einen Tag sich selbst. Der Rohrzucker ist nunmehr in Invertzucker (Gemenge von Dextrose und Lävulose)

übergeführt worden. Der Mischung fügt man 4 l saurer Milch hinzu, in welche 100 g alter Käse gleichmässig vertheilt eingerührt sind, und zur Bindung der sich

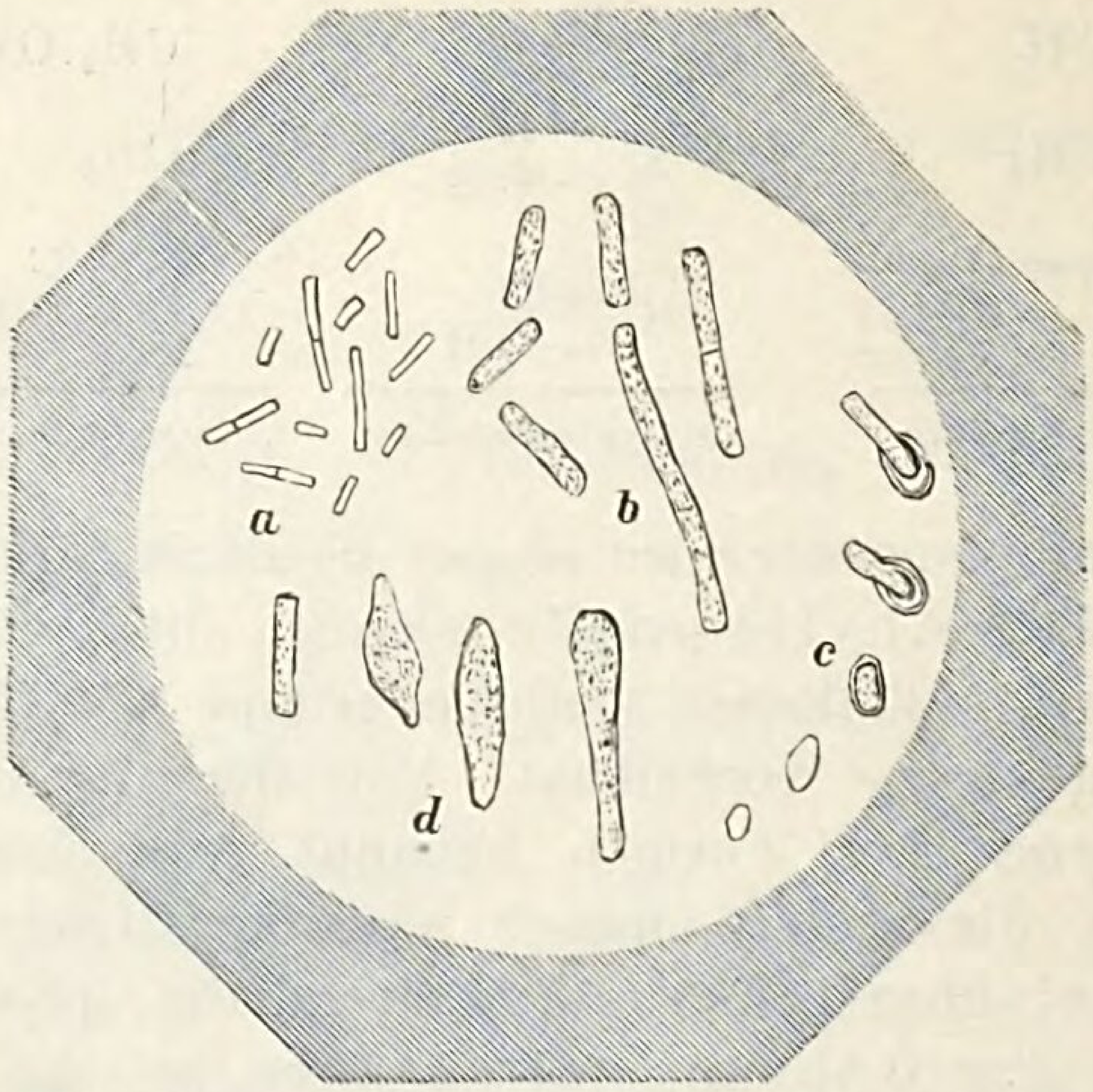


Fig. 66. a Bacillus lactici. b Bacillus butyricus.
d Derselbe in Spindel- und Kaulquappenform.
c In Keimung begriffene Sporen.
1020 fache lineare Vergrösserung.

bildenden Milchsäure 1,2 kg Zinkcarbonat. Man lässt 8 Tage unter öfterem Umrühren bei einer Temperatur von 35 bis 45^0 stehen, sammelt hierauf das in

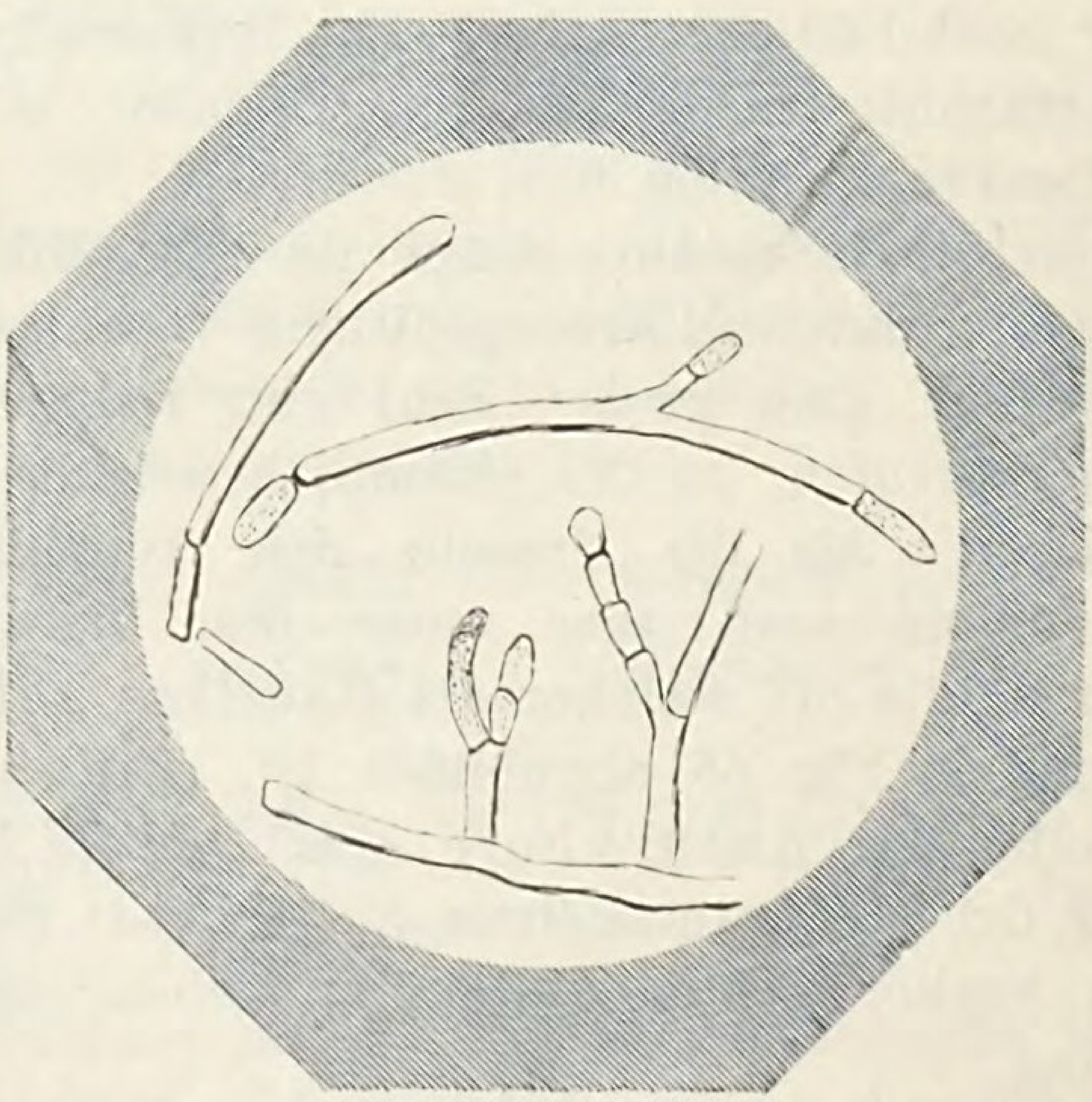


Fig. 67. Oidium lactis.
200 fache lineare Vergrösserung.

Krusten abgeschiedene Zinklaktat, krystallisirt es aus Wasser um und zersetzt das mit Wasser angeriebene Salz durch Schwefelwasserstoff. Man dunstet die vom Zinksulfid abfiltrirte Flüssigkeit bis zu der Konsistenz eines dünnen Sirups

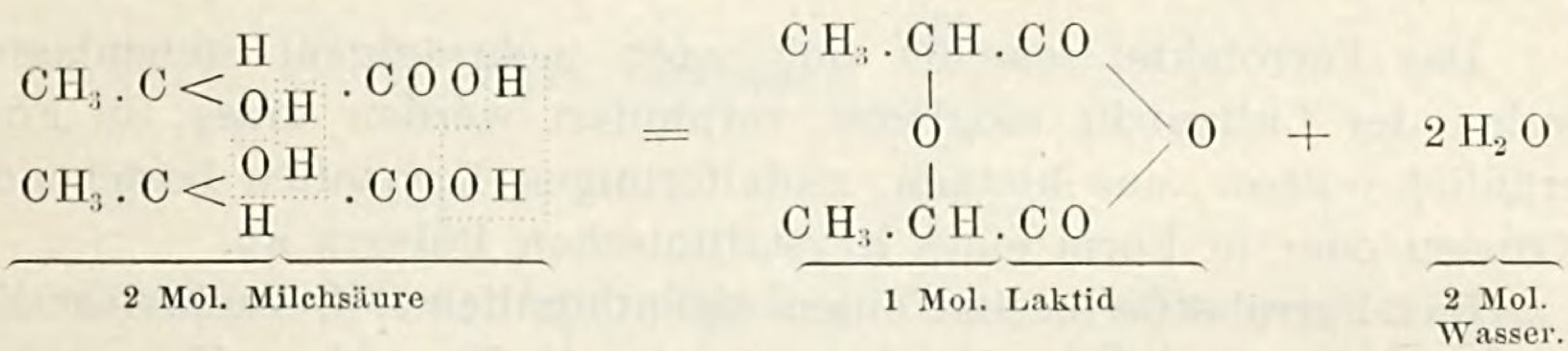
ein, zieht denselben mit Aether aus, um unzersetztes Zinksalz und gleichzeitig in kleiner Menge gebildeten Mannit abzuscheiden, und dampft die ätherische Lösung, welche reine Milchsäure enthält, abermals zu einem Sirup ein.

Durch Eindampfen gelingt es nicht, eine der Formel $C_3H_6O_3$ entsprechende Milchsäure zu erhalten, weil dieselbe nahe diesem Concentrationsgrad eine Zersetzung erleidet. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° spaltet sie Wasser ab und bildet Dilaktylsäure (Dimilchsäure):

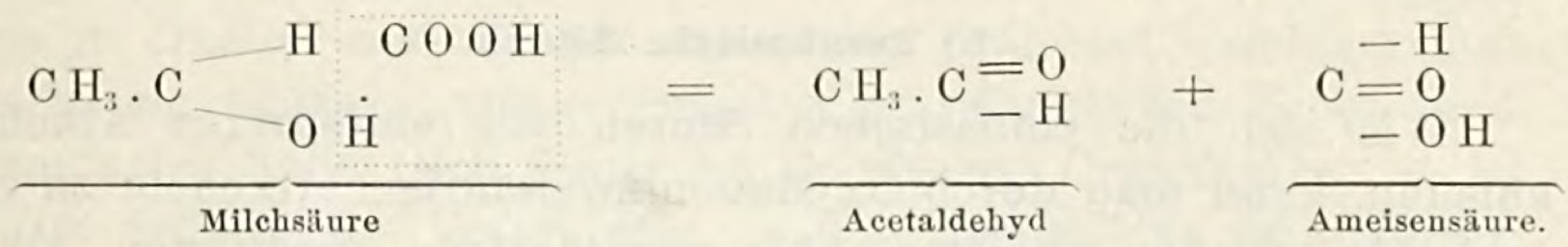
$$\underbrace{2\,C_3H_6O_3}_{\text{2 Mol. Milchsäure}} = \underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{1 Mol. Dilaktylsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Dilaktylsäure geht beim Erhitzen über 150° unter weiterer Wasserabspaltung in Laktid über:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{Dilaktylsäure}} = \underbrace{C_6H_8O_4}_{\text{Laktid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$



Beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° werden Aldehyd und Ameisensäure gebildet:

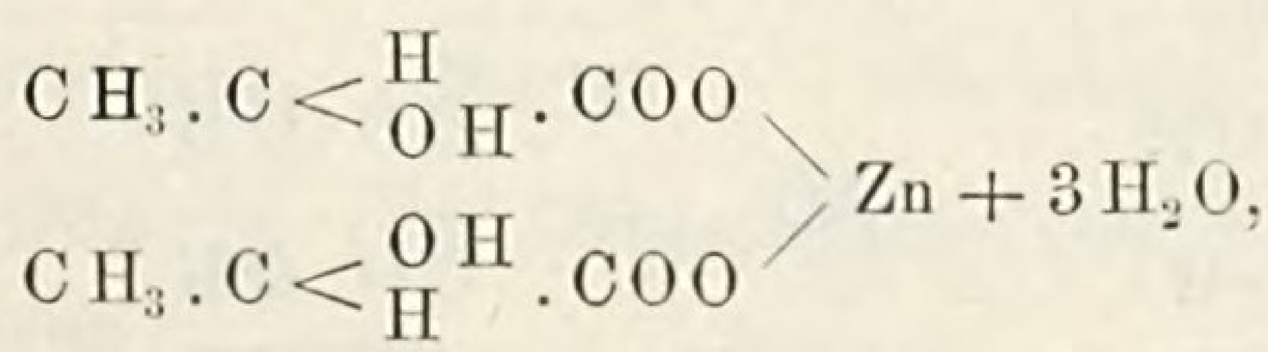


Die reine Milchsäure ist eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit, welche mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss klar mischbar ist.

Das Deutsche Arzneibuch fordert das spec. Gew. 1,21—1,22, welches einer Säure von gegen 75 Proc. Milchsäuregehalt entspricht.

Salze der Milchsäure.

Zinklaktat, milchsaures Zink, Zincum lacticum,



wird durch Sättigen reiner Milchsäure mit Zinkoxyd und Umkrystallisiren aus Wasser in Form farbloser, luftbeständiger, rhombischer Säulen erhalten.

Ferrolaktat, milchsaures Eisenoxydul, Ferrum lacticum,

$$\left.\begin{array}{l} CH_3.C<^{H}_{OH}.COO \\ CH_3.C<^{OH}_{H}.COO \end{array}\right\rangle Fe + 3H_2O.$$

Die Darstellung des Ferrolaktats geschieht in der Weise, dass man das bei der Milchsäuregährung durch Sättigen der Milchsäure mit Calciumcarbonat erhaltene Calciumlaktat nach mehrfacher Umkrystallisation aus Wasser in concentrirter Lösung mit der berechneten Menge Ferrochlorid versetzt:

$$\underbrace{(CH_3.C<^{H}_{OH}.COO)_2Ca}_{\text{Calciumlactat}} + \underbrace{FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} = \underbrace{(CH_3.C<^{H}_{OH}.COO)_2Fe}_{\text{Ferrolactat}} + \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid.}}$$

Das Ferrolaktat scheidet sich nach mehrtägigem Stehenlassen, wobei der Luftzutritt möglichst verhindert werden muss, in Form grünlich-weisser, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehender Krusten oder in Form eines krystallinischen Pulvers ab.

Das Ferrolaktat besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich bei fortgesetztem Schütteln langsam in 40 Th. kalten Wassers, in 12 Th. siedenden Wassers und kaum in Weingeist.

b) Zweibasische Säuren.

Wie sich die einbasischen Säuren von einsäurigen Alkoholen ableiten, kann man durch Oxydation zweisäuriger Alkohole zu zweibasischen Säuren gelangen. Als zweisäurigen gesättigten Alkohol haben wir den Glykolalkohol (S. 284), $\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$, kennen gelernt. Bei der Oxydation des Glykolalkohols bildet sich zunächst eine Alkoholsäure, bei weiterer Oxydation eine zweibasische Säure (Oxalsäure):

$$\text{a)}\quad \underbrace{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}}_{\text{Glykolalkohol}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Glykolsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Glykolsäure}} + \underbrace{2O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{\begin{array}{l} CO.OH \\ | \\ CO.OH \end{array}}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Oxalsäure ist das Anfangsglied einer Reihe zweibasischer Säuren, welche der allgemeinen Formel $C_n H_{2n} \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$ entsprechen und sich von den Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch je eine Carboxylgruppe ableiten. Nach ihrem Anfangsglied, der Oxalsäure, nennt man diese Reihe Oxalsäurereihe. Die ersten drei Glieder sind die

$$\text{Oxalsäure} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH, \end{array}$$

$$\text{Malonsäure} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH, \end{array}$$

$$\text{Bernsteinsäure} \quad \begin{array}{c} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Oxalsäure, Kleesäure, Zuckersäure, Acidum oxalicum, $\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2\,H_2O$, findet sich in Form ihrer Salze, besonders der Kalium- und Calciumsalze, in vielen Pflanzen. Das Kaliumsalz kommt in Oxalis- und Rumex-Arten vor, während Calciumoxalatkrystalle ein häufiger Ablagerungsstoff in pflanzlichen Zellen sind. Calciumoxalat findet sich ferner im thierischen Organismus, so im Harn, im Schleim der Gallenblase, in den Harnsteinen (Maulbeersteinen) u. s. w.

Die Oxalsäure bildet sich beim Behandeln zahlreicher organischer Körper mit Oxydationsmitteln (z. B. von Zucker mit Salpetersäure) oder beim Schmelzen mit Aetzalkalien (z. B. von Cellulose mit Kaliumhydroxyd). Oxalsäure entsteht ferner bei der Einwirkung von trockenem Kohlensäureanhydrid auf Natrium bei 350 bis 360°:

$$\underbrace{2\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} \quad + \quad \underbrace{2\,Na}_{\text{Natrium}} \quad = \quad \underbrace{\begin{array}{c} COONa \\ | \\ COONa \end{array}}_{\text{Natriumoxalat,}}$$

sowie bei der Zersetzung des Dicyangases mit Wasser oder wässerigen starken Säuren:

$$\underbrace{\begin{array}{c}CN\\|\\CN\end{array}}_{\text{Dicyan}} + \underbrace{4H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\begin{array}{c}COONH_4\\|\\COONH_4\end{array}}_{\text{Ammoniumoxalat.}}$$

Die Gewinnung der Oxalsäure geschieht meist durch Einwirkung ätzender Alkalien auf Holz (Sägespähne).

In eine aus 40 Th. Kaliumhydroxyd und 60 Th. Natriumhydroxyd bereitete Lauge vom spec. Gew. 1,35 trägt man 50 Th. Sägespähne (von Tannen- oder Kiefernholz) ein und erhitzt den Brei in 1 cm hoher Schicht auf eisernen Platten auf 240—250°, bis die Masse eine weissliche Farbe angenommen hat und völlig trocken geworden ist. Man laugt die Masse nach dem Erkalten mit Wasser aus und sammelt das nach dem Erkalten der eingedampften Lösung auskrystallisirte, im Wesentlichen aus Natriumoxalat bestehende Salz. Dasselbe wird mit Kalkmilch in unlösliches Calciumoxalat übergeführt und aus letzterem durch Behandeln mit Schwefelsäure die Oxalsäure abgeschieden.

Ein mehrmaliges Umkrystallisiren liefert die reine Säure.

Die Oxalsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, monoklinen Säulen mit 2 Mol. Krystallwasser. Sie löst sich bei gewöhnlicher Wärme in 9 Th. Wasser und $2^1/_2$ Th. Alkohol von 96 Proc. zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit. Von heissem Wasser oder Alkohol wird die Oxalsäure leicht gelöst. Beim Erwärmen auf 100° schmilzt sie in ihrem Krystallwasser und verliert dasselbe. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure oder anderen wasserentziehenden Mitteln zerfällt die Oxalsäure in Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd:

$$\underbrace{\begin{array}{l}CO\,OH\\|\\CO\,OH\end{array}}_{\text{Oxalsäure}} = \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Zum Nachweis der Oxalsäure oder ihrer Salze dienen lösliche Calciumsalze, welche in ammoniakalischer (oder essigsaurer) Lösung in Oxalsäure haltenden Flüssigkeiten eine Fällung von Calciumoxalat, $\begin{array}{l}COO\\|\\COO\end{array}\!\!>Ca$, bewirken. Andererseits werden oxalsaure Salze zum Nachweis und zur Bestimmung von Calciumverbindungen benutzt.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure, je nachdem ein oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt sind. Unter dem Namen Kleesalz ist das Kaliumbioxalat, Kalium bioxalicum, $\begin{array}{l}COOH\\|\\COOK\end{array} + H_2O$, bekannt und gebräuchlich. Es

krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, sauer und bitter schmeckenden Rhomben (giftig!).

Malonsäure, $CH_2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$, bildet sich bei der Oxydation der Aepfelsäure oder beim Kochen von Monocyanessigsäure mit Wasser:

$$\underbrace{\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C \begin{matrix} =O \\ -OH \end{matrix} \end{array}}_{\text{Monocyanessigsäure}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\begin{array}{l} COONH_4 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}}_{\text{Saures Ammoniummalonat.}}$$

Die Malonsäure bildet wasser-, alkohol- und ätherlösliche Tafeln vom Schmelzpunkt 132°.

Bernsteinsäure. Die normale oder gewöhnliche Bernsteinsäure, Succinsäure, Acidum succinicum, auch Aethylenbernsteinsäure genannt, entspricht der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}.$$

Als Aethylidenbernsteinsäure bezeichnet man eine der Formel

$$CH_3-C\begin{matrix} -H \\ -COOH \\ -COOH \end{matrix}$$

entsprechende Verbindung.

Die gewöhnliche Bernsteinsäure kommt im freien Zustande im Bernstein vor und findet sich auch in Form von Salzen in einigen Pflanzen sowie im thierischen Organismus.

Zur Darstellung der Bernsteinsäure erhitzt man Bernstein in Retorten, wobei sich Bernsteinsäure in dem Hals derselben ansetzt, während in die Vorlage ein theerartiger Körper, das rohe Bernsteinöl, übergeht. Auch bei der Gährung von äpfelsaurem Salz wird Bernsteinsäure gebildet. Auf synthetischem Wege gelangt man zur Bernsteinsäure durch Kochen von Aethylencyanid mit Wasser:

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH_2.CN \\ | \\ CH_2.CN \end{array}}_{\text{Aethylencyanid}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\begin{array}{l} CH_2.COONH_4 \\ | \\ CH_2.COONH_4 \end{array}}_{\text{Ammoniumsuccinat.}}$$

Die reine Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, wasserlösliche, monokline Prismen vom Schmelzpunkt 180°. Schon gegen 125° fängt sie an zu sublimiren.

Früher officinell war eine durch Sättigen der rohen, durch Destillation aus dem Bernstein gewonnenen Säure mit Salmiakgeist oder kohlensaurem Ammon erhaltene Lösung, der Liquor Ammonii succinici.

Oxysäuren oder Alkoholsäuren der Oxalsäurereihe.

Unter diesen sind zwei Abkömmlinge der Bernsteinsäure wichtig, die

Monooxybernsteinsäure oder Aepfelsäure

und

Dioxybernsteinsäure oder Weinsäure.

Monooxybernsteinsäure, Aepfelsäure, Acidum malicum, $\begin{array}{l} C<^{H}_{OH}.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$, ist eine der im Pflanzenreich am häufigsten vorkommenden organischen Säuren. Sie ist theils frei, theils an Kalium, Calcium, Magnesium, auch an organische Säuren gebunden in der Wurzel, in Stengeltheilen, Blättern, besonders aber in den Früchten (sauren Aepfeln, unreifen Trauben, Stachel- und Johannisbeeren, Himbeeren, unreifen Vogelbeeren u. s. w.) enthalten.

Künstlich kann sie aus dem in vielen Pflanzensäften vorkommenden Asparagin, einem Amidobernsteinsäureamid, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf dasselbe erhalten werden:

$$\underbrace{\begin{array}{l} C<^{H}_{NH_2}.COOH \\ | \\ CH_2.CONH_2 \end{array}}_{\text{Asparagin}} + \underbrace{2HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{\begin{array}{l} C<^{H}_{OH}.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}}_{\text{Aepfelsäure}} + \underbrace{4N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Auch beim Behandeln von Monobrombernsteinsäure

$$\begin{array}{l} C<^{H}_{Br}.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

mit feuchtem Silberoxyd wird Aepfelsäure gebildet.

Man gewinnt die Aepfelsäure am besten aus dem Saft unreifer Vogelbeeren, den man unter Kalkzusatz einkocht und das abgeschiedene und durch Umkrystallisation gereinigte Calciumsalz mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt.

Die Aepfelsäure krystallisirt schwer. Beim Erhitzen auf 150° geht sie unter Wasserabspaltung in Fumarsäure, $C_2H_2<^{COOH}_{COOH}$ über.

Von den Salzen der Aepfelsäure findet ein Eisensalz, welches in dem Extractum ferri pomatum enthalten ist, medicinische Verwendung.

Bereitung des Extractum ferri pomatum. 50 Th. reifer, saurer Aepfel werden in einen Brei verwandelt und ausgepresst. Der Flüssigkeit wird 1 Th. gepulverten Eisens hinzugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Die mit Wasser auf 50 Th. verdünnte Flüssigkeit wird mehrere Tage bei Seite gestellt, filtrirt und zu einem dicken Extrakt eingedampft.

Dioxybernsteinsäure, Weinsäure, $\begin{array}{l} C < ^{H}_{OH} . COOH \\ | \\ C < ^{OH}_{H} . COOH \end{array}$. Man kennt von der Weinsäure 4 verschiedene Modifikationen, denen die gleiche Formel zukommt, und deren Verschiedenheit nur auf einer physikalischen Isomerie beruht:

1. Rechts-Weinsäure (Polarisationsebene rechts drehend),
2. Links-Weinsäure (Polarisationsebene links drehend),
3. Inaktive Weinsäure (optisch inaktiv),
4. Traubensäure (optisch inaktiv).

Rechtsweinsäure, gewöhnliche Weinsäure, Weinsteinsäure, Acidum tartaricum, kommt in grosser Verbreitung in der Natur vor, theils frei, theils an Kalium oder Calcium gebunden in Früchten, Wurzeln, Blättern u. s. w. Die Weinbeeren und Tamarinden sind besonders reich an Weinsäure.

Die Gewinnung der Weinsäure geschieht aus dem Weinstein (saures weinsaures Kalium), indem man denselben zunächst mit Wasser und Calciumcarbonat (Kreide) kocht, wodurch sich schwer lösliches Calciumtartrat abscheidet, während neutrales Kaliumtartrat in Lösung bleibt. Letztere versetzt man mit einer entsprechenden Menge Calciumchlorid, vereinigt das ausgeschiedene Calciumtartrat mit dem ersten Posten, wäscht mit Wasser aus und zerlegt das Calciumsalz sodann durch verdünnte Schwefelsäure:

$$\text{a)}\quad \underbrace{2\,C_2H_2(OH)_2 < ^{COOH}_{COOK}}_{\text{Saures weinsaures Kalium}} + \underbrace{CaCO_3}_{\text{Calciumcarbonat}}$$

$$= \underbrace{C_2H_2(OH)_2 < ^{COO}_{COO} > Ca}_{\text{Calciumtartrat}} + \underbrace{C_2H_2(OH)_2 < ^{COOK}_{COOK}}_{\text{neutrales Kaliumtartrat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{C_2H_2(OH)_2 < ^{COOK}_{COOK}}_{\text{Neutrales Kaliumtartrat}} + \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calciumchlorid}} = \underbrace{C_2H_2(OH)_2 < ^{COO}_{COO} > Ca}_{\text{Calciumtartrat}} + \underbrace{2\,KCl}_{\text{Kaliumchlorid}}$$

c) $\underbrace{C_2H_2(OH)_2{<}^{COO}_{COO}{>}Ca}_{\text{Calciumtartrat}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{C_2H_2(OH)_2{<}^{COOH}_{COOH}}_{\text{Weinsäure}} + \underbrace{CaSO_4}_{\text{Calciumsulfat.}}$

Die von dem Calciumsulfat abfiltrirte Lösung von Weinsäure wird mit Thierkohle geklärt, bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur eingedunstet und der Krystallisation überlassen.

Die Weinsäure krystallisirt in farblosen, luftbeständigen, monoklinen Prismen, welche in 0,8 Th. Wasser, 2,5 Th. Weingeist löslich sind und beim Erhitzen unter Verbreitung von Karamelgeruch verkohlen. Die Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab. Beim Erhitzen der Weinsäure mit wenig Wasser auf 170—180° geht sie in ein Gemisch von Traubensäure und inaktiver Weinsäure über, von welchen die erstere ihrer schwereren Löslichkeit halber zuerst auskrystallisirt. Die Traubensäure ist optisch inaktiv; stellt man das Natrium-Ammoniumsalz der Traubensäure dar $\begin{matrix} CH(OH)COONa \\ | \\ CH(OH)COO(NH_4) \end{matrix}$, so erhält man verschieden gestaltete Krystalle; bei den einen ist nach rechts eine hemiedrische Fläche, bei den andern eine solche nach links gewandt ausgebildet. Sammelt man diese und jene Krystalle für sich und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so erhält man aus den mit nach linksgewandter Fläche die Polarisationsebene nach links drehende, aus ersteren nach rechts drehende Weinsäure. Traubensäure kann daher als aus Rechts- und Linksweinsäure bestehend betrachtet werden, und thatsächlich gelingt es durch Zusammenkrystallisirenlassen beider Säuren Traubensäure zu erhalten.

Alle auf synthetischem Wege dargestellte Weinsäure ist optisch inaktiv.

Salze der Rechtsweinsäure.

Kaliumbitartrat, saures weinsaures Kalium, Weinstein, Kalium bitartaricum, Tartarus, $\begin{matrix} CH(OH)COOH \\ | \\ CH(OH)COOKa \end{matrix}$, findet sich in den Weinbeeren und scheidet sich bei der Gährung des Weinmostes neben saurem Calciumtartrat in Form krystallinischer Krusten in den Weinfässern ab. Es gelangt meist röthlich gefärbt als roher Weinstein, Tartarus crudus, in den Handel.

Zur Darstellung des reinen Weinsteins, Tartarus depuratus, löst man den rohen Weinstein in kochendem Wasser, fällt durch Behandlung mit eisenfreiem Thon, Eiweiss und Knochen-

oder Blutkohle den Weinfarbstoff und lässt das Filtrat unter stetem Umrühren auskrystallisiren. Der Weinstein scheidet sich auf diese Weise in Form eines feinen, weissen, krystallinischen Pulvers (Weinsteinrahm, Cremor tartari) ab.

Kaliumtartrat, neutrales weinsaures Kalium, Kalium tartaricum, $\begin{array}{l} CH(OH).COOK \\ | \\ CH(OH).COOK \end{array} + \frac{1}{2}H_2O$, wird durch Eintragen des reinen Weinsteins in eine Lösung von Kaliumcarbonat oder -bicarbonat bis zur Sättigung und Eindampfen der Lösung in Form farbloser, luftbeständiger, monokliner Krystalle erhalten, die sich leicht in Wasser, in Weingeist sehr schwer lösen.

Natrium-Kaliumtartrat, weinsaures Kalium-Natrium, Seignettesalz, Rochellesalz, Tartarus natronatus, Sal polychrestum Seignetti, $\begin{array}{l} CH(OH)COOK \\ | \\ CH(OH)COONa \end{array} + 4H_2O$. Zur Darstellung desselben bringt man 4 Th. krystallisirten Natriumcarbonats, 5 Th. reinen Weinsteins und 25 Th. destillirten Wassers unter Erwärmung zusammen und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein.

Das Natrium-Kaliumtartrat bildet farblose, durchsichtige Säulen von mildsalzigem Geschmack, welche von 1,4 Th. Wasser zu einer neutralen Flüssigkeit gelöst werden.

Antimonyl-Kaliumtartrat, weinsaures Antimonyl-Kalium, Brechweinstein, Tartarus stibiatus, Tartarus emeticus,

$$\begin{array}{l} CH(OH).COOK \\ | \\ CH(OH).COO-SbO \end{array} + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Man erwärmt 4 Th. Antimonoxyd und 5 Th. reinen Weinsteins in einer Porcellanschale mit 40 Th. destillirten Wassers unter öfterem Ergänzen des verdampfenden Wassers, bis fast alles gelöst ist:

$$\underbrace{2\left(C_2H_2(OH)_2<\begin{matrix}COOK\\COOH\end{matrix}\right)}_{\text{Saures weinsaures Kalium}} + \underbrace{Sb_2O_3}_{\text{Antimonoxyd}} = \underbrace{2\,C_2H_2(OH)_2<\begin{matrix}COOK\\COO-SbO\end{matrix}}_{\text{Antimonyl-Kaliumtartrat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Der einwerthige Rest $-Sb=O$, welcher sich von der meta-antimonigen Säure $Sb\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}$ (s. S. 106) ableitet, heisst Antimonyl.

Das Filtrat liefert, zur Krystallisation abgedampft, farblose, leicht verwitternde, rhombische Oktaëder, die sich in 17 Th. kalten und 3 Th. siedenden Wassers lösen, in Weingeist unlöslich sind und beim Erhitzen verkohlen. Wegen seiner Erbrechen bewirkenden Eigenschaft wird das Antimonyl-Kaliumtartrat als Brechmittel benutzt.

Unter **Borax-Weinstein,** *Tartarus boraxatus*, wird ein Gemisch aus Borax und Weinstein verstanden, welches, wie folgt, bereitet wird: 2 Th. Borax werden in einer Porcellanschale in 15 Th. Wasser im Dampfbade gelöst, dann 5 Th. Weinsteinpulver zugesetzt. Man lässt die Mischung unter öfterem Umrühren im Dampfbade stehen, bis sich der Weinstein gelöst hat. Die filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zu einer zähen, nach dem Erkalten zerreiblichen Masse abgedampft, welche man in Bänder auszieht, völlig austrocknet und noch warm pulvert.

c) Dreibasische Säuren.

Von dem Kohlenwasserstoff Propan, C_3H_8, leitet sich eine dreibasische Säure, die *Tricarballylsäure*, ab, die gewisser Beziehungen zu Glycerin, dem dreisäurigen Alkohol, halber (die drei Hydroxylgruppen des Glycerins sind durch Carboxyle ersetzt) auch *Glyceryltricarbonsäure* genannt wird. Ihre Konstitution drückt folgendes Bild aus:

$$\begin{array}{l} CH_2.COOH \\ | \\ CH\ .COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

Eine **Oxy**-*Tricarballylsäure* ist die **Citronensäure,** *Acidum citricum*,

$$\begin{array}{ccccccc} =H_2 & & -OH & & =H_2 & & \\ C & \text{———} & C & \text{———} & C & & + H_2O. \\ -COOH & & -COOH & & -COOH & & \end{array}$$

Dieselbe kommt sowohl frei wie auch an Kalium und Calcium, meist von den Salzen der Wein- und Aepfelsäure begleitet, in vielen Pflanzen vor. Besonders reich an Citronensäure ist der Saft der noch nicht völlig reifen Citronen. Man klärt denselben mit Eiweiss, neutralisirt mit Calciumcarbonat (Kreide) in der Siedehitze und sammelt den krystallinischen Niederschlag. Letzterer ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Das citronensaure Calcium (Calciumcitrat) wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt, die Citronensäurelösung vom Calciumsulfat abfiltrirt, wenn nöthig durch Thierkohle geklärt und zur Krystallisation eingedampft.

Man erhält so die Citronensäure in Form farbloser, durchscheinender, luftbeständiger Krystalle, welche bei geringer Wärmeerhöhung verwittern, bei höheren Wärmegraden schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Th. der Säure bedarf zur Lösung 0,54 Th. Wasser, 1 Th. Weingeist und etwa 50 Th. Aether.

Beim Erhitzen der Citronensäure auf 175° verliert sie Wasser und geht in Akonitsäure über:

$$\underbrace{C_6H_8O_7}_{\text{Citronensäure}} = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Akonitsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Von citronensauren Salzen werden besonders ein Ferri-Ammoniumcitrat (Ferricitrat + Ammoniumcitrat) und ein Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat (Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico) der Formel $Fe_4(P_2O_7)_3 + 2\,C_6H_6(NH_4)_2O_7$ medicinisch verwendet. Ferrum citricum effervescens ist ein in gekörnter Form in den Handel gebrachtes Gemisch aus Natriumbicarbonat, Citronensäure, Weinsäure und Ferri-Ammoniumcitrat und besitzt eine eigelbe Farbe.

VIII. Zusammengesetzte Aether oder Ester.

Zusammengesetzte Aether oder Ester entstehen durch Vereinigung von Alkoholen und Säuren unter Wasserabspaltung. Man kann die zusammengesetzten Aether auffassen als hervorgegangen durch Ersatz von Wasserstoffatomen (von Hydroxylwasserstoffatomen in anorganischen und Carboxylwasserstoffatomen in organischen Säuren) durch Alkoholreste (Alkyle). Ist dieser Eintritt von Alkylen nur ein unvollkommener, d. h. werden nicht alle ersetzbaren Wasserstoffatome vertreten, so erhält man saure Ester oder Aethersäuren.

Eine solche Aethersäure bildet sich z. B. beim schnellen Vermischen gleicher Raumtheile Aethylalkohol und concentrirter Schwefelsäure:

$$\underbrace{S\begin{cases}=O\\=O\\-OH\\-OH\end{cases}}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{HO.C_2H_5}_{\text{Aethylalkohol}} = \underbrace{S\begin{cases}=O\\=O\\-OH\\-OC_2H_5\end{cases}}_{\text{Aethylschwefelsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Nach mehrstündigem Stehenlassen der Mischung an einem warmen Orte ist die grösste Menge der Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt worden. Verdünnt man mit Wasser und fügt eine Anreibung von Baryumcarbonat hinzu, so wird die nicht gebundene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während äthylschwefelsaures Baryum in Lösung geht.

Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalihydroxyden zerfällt die

Aethylschwefelsäure (und andere Aethersäuren) in Alkohol und Schwefelsäure, bez. schwefelsaures Salz.

Aethylschwefelsäure ist der wesentliche Bestandtheil der Mixtura sulfurica acida (Haller'sches Sauer).

Von Aethern der salpetrigen Säure sind wichtig der Salpetrigsäureäthyläther und der Salpetrigsäureamyläther.

Salpetrigsäureäthyläther, $N{=O \atop -OC_2H_5}$, entsteht in reiner Form bei der Destillation von Aethylalkohol mit Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure. Salpetrigsäureäthyläther bildet ferner einen Hauptbestandtheil des durch Destillation von Aethylalkohol und Salpetersäure erhaltenen officinellen

Spiritus nitrico-aethereus, Spiritus Aetheris nitrosi, Spiritus nitri dulcis, versüsster Salpetergeist.

Zur Darstellung desselben werden 3 Th. Salpetersäure (spec. Gew. 1,153) mit 5 Th. Weingeist (spec. Gew. 0,830) vorsichtig überschichtet und 2 Tage ohne umzuschütteln bei Seite gestellt. Alsdann wird die Mischung in einer Glasretorte der Destillation im Wasserbade unterworfen und das Destillat in einer Vorlage aufgefangen, welche 5 Th. Weingeist obiger Stärke enthält. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch im Wasserbade etwas übergeht, jedoch abgebrochen, wenn in der Retorte gelbe Dämpfe auftreten sollten. Das Destillat wird mit gebrannter Magnesia neutralisirt und nach 24 Stunden aus dem Wasserbade bei anfänglich sehr gelinder Erwärmung rektificirt, bis 8 Th. übergegangen sind.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf den Aethylalkohol vollzieht sich im Wesentlichen in der Weise, dass ein Theil des Alkohols durch die Salpetersäure zu Acetaldehyd und Essigsäure oxydirt wird, und die andrerseits entstandene salpetrige Säure Salpetrigsäure-Aethyläther bildet:

$$\text{a)}\quad \underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=O \atop -H} \end{array}}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}}$$

$$\text{b)}\quad \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=O \atop -H} \end{array}}_{\text{Acetaldehyd}} + \underbrace{HNO_3}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{=O \atop -OH} \end{array}}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}}$$

$$\text{c)}\quad \underbrace{C_2H_5\,OH}_{\text{Aethylalkohol}} + \underbrace{HNO_2}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{C_2H_5.NO_2}_{\text{Salpetrigsäure-Aethyläther}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Essigsäure bildet mit Aethylalkohol Essigsäure-Aethyläther, welcher gleichfalls mit in das Destillat übergeht.

Der Spiritus Aetheris nitrosi ist eine klare, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruch und süsslichem, brennendem Geschmack. Sie ist mit Wasser klar mischbar und besitzt das spec. Gew. 0,840 bis 0,850. Bei längerer Aufbewahrung erfährt der in dem Präparat enthaltene Acetaldehyd eine Oxydation zu Essigsäure. Um letztere zu binden, liess Pharm. Germ. II das Präparat über einigen Krystallen von Kaliumtartrat aufbewahren. Letzteres wird durch Essigsäure in Kaliumacetat und Kaliumbitartrat umgewandelt, welche beiden Salze sich am Boden des Aufbewahrungsgefässes absetzen.

Salpetrigsäure-Amyläther, Salpetrigsäure-Isoamyläther, Amylnitrit, Amylium nitrosum, $N\begin{matrix}=O\\-O\,C_5H_{11}\end{matrix}$, wird durch Einleiten von salpetriger oder Untersalpetersäure in Gährungsamylalkohol bei gegen 100° gewonnen und besitzt die Konstitution

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-C\begin{matrix}H_2\\O-N=O.\end{matrix}$$

Das Amylnitrit bildet eine klare, gelbliche, flüchtige Flüssigkeit von nicht unangenehmem, fruchtartigem Geruche, von brennendem, gewürzhaftem Geschmacke, welche kaum löslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Weingeist und Aether mischbar ist, bei 97—99° siedet und angezündet mit gelber, leuchtender und russender Flamme verbrennt. Spec. Gew. 0,87 bis 0,88.

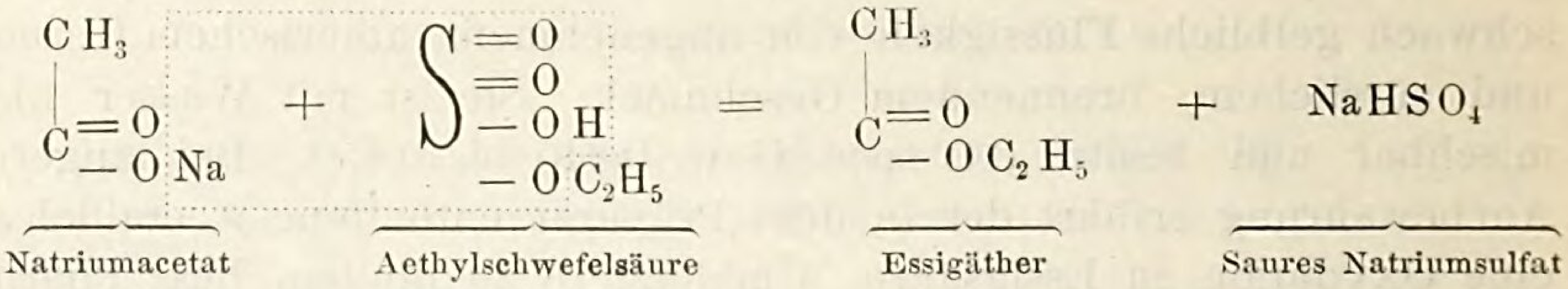
Ein Salpetersäureäther eines dreisäurigen Alkohols, des Glycerins, ist das

Nitroglycerin, $\begin{matrix}NO_2.O-CH_2\\ |\\ NO_2.O-CH\\ |\\ NO_2.O-CH_2\end{matrix}$, welches neuerdings beschränkte medicinische Verwendung findet, mit Kieselguhr vermischt aber das unter dem Namen Dynamit bekannte Sprengmittel liefert.

Von zusammengesetzten Aethern, denen eine organische Säure zu Grunde liegt, ist wichtig der

Essigsäure-Aethyläther, Aethylacetat, Essigäther, Aether aceticus $\begin{matrix}CH_3\\ |\\ C\begin{matrix}=O\\-O.C_2H_5\end{matrix}\end{matrix}$. Zur Darstellung desselben versetzt man entwässertes Natriumacetat mit der berechneten Menge Aethyl-

schwefelsäure, überlässt einige Zeit sich selbst und unterwirft sodann im Wasserbade der Destillation. Zufolge der Gleichung:



destillirt Essigäther nebst wechselnden Mengen Wasser, Aethylalkohol und freier Essigsäure. Zur Befreiung von letztgenannten Körpern wird das Destillat mit sehr verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt, sodann mit Calciumchlorid entwässert und der nochmaligen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen.

Der Essigäther bildet eine klare, farblose, flüchtige, leicht entzündliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehm erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74—76° siedend. Spec. Gew. 0,900—0,904. — Ein völlig wasserfreier Essigäther hält sich in ganz gefüllten, gut verschlossenen und vor Licht geschützten Flaschen unverändert.

Zu den zusammengesetzten Aethern gehören auch die für den Haushalt, für die chemische Grossindustrie und für die Pharmacie wichtige Gruppe der **Fette**, ferner das **Wachs** und der **Walrat.**

Die Fette.

Im Thier- und Pflanzenreich weit verbreitet findet sich eine Körperklasse, welche man mit dem Namen „Fette" belegt. Dieselben besitzen bei gewöhnlicher Wärme entweder eine feste oder halbweiche oder flüssige Beschaffenheit. Die bei gewöhnlicher Wärme festen Fette werden Talge, die halbweichen kurzweg Fette (oder Schmalz) und die flüssigen Oele oder fette Oele genannt. Die im Thierkörper in vielen Geweben verbreiteten Fette werden daraus meist durch Ausschmelzen gewonnen. Im Pflanzenreich enthalten besonders viele Früchte und alle Samen Fette, bez. fette Oele, welche sich durch starkes Auspressen gewinnen lassen. Auf diese Weise erhält man aus den Mandeln das Mandelöl, aus den Leinsamen das Leinöl, aus den Ricinussamen das Ricinusöl u. s. w. Man kann aber auch mit Hilfe von Lösungsmitteln (Benzin, Schwefelkohlenstoff), welche andere Pflanzenbestandtheile ungelöst lassen, die fetten Oele aus den Samen ausziehen und erreicht hier-

durch meist eine vollkommenere Abscheidung. Nach Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt dann das fette Oel. Gewöhnlich ist dasselbe aber, mag es nun durch Pressung oder durch Extraktion gewonnen sein, durch in kleiner Menge beigemischte Farb- oder andere Extraktivstoffe gefärbt. Der im frisch gewonnenen Olivenöl befindliche grüne Farbstoff ist das Chlorophyll.

Sowohl das Thier- wie das Pflanzenreich liefert der Pharmacie eine Reihe wichtiger Fette.

Von thierischen festen Fetten ist zunächst der Hammeltalg (Unschlitt, Sebum ovile) zu nennen, welcher aus dem in der Bauchhöhle des Schafes abgelagerten Fette durch Ausschmelzen gewonnen wird, ferner als halbweiches Fett das Schweineschmalz (Adeps suillus), das aus dem Zellgewebe des Netzes und der Nieren des Schweines ausgeschmolzene, gewaschene und von Wasser befreite Fett. Ein flüssiges Fett ist der Leberthran (Oleum Jecoris Aselli), das aus frischen Lebern des Gadus Morrhua bei thunlichst gelinder Wärme im Dampfbade gewonnene Oel von blassgelber Färbung und eigenthümlichem Geruch und Geschmack.

Das Pflanzenreich liefert an festen Fetten die Kakaobutter (Oleum Cacao), aus den entschalten Samen der Theobroma Cacao gepresst, an fetten Oelen Mandelöl (Oleum Amygdalarum) aus den Mandeln, Leinöl (Oleum Lini) aus den Leinsamen, Mohnöl (Oleum Papaveris) aus den Mohnsamen, Ricinusöl (Oleum Ricini) aus den Samen des Ricinus communis, Crotonöl (Oleum Crotonis) aus den Samen von Croton Tiglium, Olivenöl (Oleum Olivarum) aus den Früchten der Olea europaea, Lorbeeröl (Oleum Lauri) aus den Früchten von Laurus nobilis u. s. w.

Alle die genannten und andere Fette sind neutrale, zusammengesetzte Aether, denen ein dreisäuriger Alkohol, das Glycerin, und meist hochmolekulare Säuren der Fettsäurereihe zu Grunde liegen. Von den höheren Fettsäuren kommen hier besonders die Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und die Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, in Betracht. Ein grösserer Gehalt an Glycerinäthern der genannten Säuren bedingt die festere Beschaffenheit der Fette. In den fetten Oelen findet sich neben den Glycerinäthern der Fettsäuren auch der ölige Glycerinäther der Oelsäure (Oleïnsäure, Elaïnsäure), einer ungesättigten Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_2$. Der Oelsäureglycerinäther oder das Trioleïn, $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$, kommt in besonders reichlicher Menge in den nicht trocknenden fetten Oelen, wie Mandelöl, Olivenöl u. s. w. vor.

Das Tristearin $C_3H_5(OC_{18}H_{35}O)_3$ schmilzt gegen 70°,
- Tripalmitin $C_3H_5(OC_{16}H_{31}O)_3$ - - 62°,
- Trioleïn $C_3H_5(OC_{18}H_{33}O)_3$ erstarrt bei — 6°.

Ausser den genannten Säuren der Fettsäurereihe finden sich in den Fetten Glycerinäther der Buttersäure (in der Kuhbutter), der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, der Laurinsäure (im Lorbeeröl), der Myristinsäure (im Muskatnussöl). Anderen Reihen angehörende Säuren, welche an Glycerin gebunden in Fetten angetroffen werden, sind ausser der bereits erwähnten Oelsäure die Leinölsäure oder Linoleïnsäure*) (im Leinöl), die Crotonölsäure und Tiglinsäure (im Crotonöl), die Ricinölsäure, $C_{18}H_{34}O_3$, (im Ricinusöl) u. s. w.

Erhitzt man die Fette mit gespannten Wasserdämpfen oder mit Aetzalkalien, so werden sie, wie andere zusammengesetzte Aether, in Alkohol (Glycerin) und Säuren zerlegt. Man nennt diesen Vorgang Verseifen der Fette und die bei Verwendung von Aetzalkalien neben Glycerin gebildeten fettsauren und ölsauren Alkalien Seifen. Auch beim Erhitzen der Fette mit Metalloxyden, besonders Bleioxyd, findet eine Zerlegung in dem angegebenen Sinne statt. Die hierdurch erzielten Bleiverbindungen der Fett- und Oelsäuren werden Pflaster genannt (vergl. Glycerin, S. 292).

Erhitzt man die Fette für sich, so entwickelt sich ein die Athmungswerkzeuge heftig angreifender Dampf, herrührend von einem Zersetzungsstoff des Glycerins, dem Acroleïn oder Aldehyd des Allylalkohols, $CH_2{=}CH{-}C{\scriptstyle\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}}$ (s. S. 294).

Die ganz reinen und frischen Fette sind farb- und geruchlos und besitzen eine neutrale Reaktion. Bei der Aufbewahrung aber erleiden sie besonders in Folge der Einwirkung des Luftsauerstoffs Veränderungen; sie nehmen saure Reaktion und üblen Geruch an, färben sich und tragen somit alle Kennzeichen an sich, die man unter der Bezeichnung „das Ranzigwerden der Fette“ zusammenfasst. Hieran betheiligen sich einerseits die Zersetzungen, welchen die verunreinigenden Beimengungen der Fette, wie Schleim, Eiweissstoff, Gewebsreste u. s. w. besonders bei Gegenwart von Feuchtigkeit durch den Luftsauerstoff unterworfen sind, sowie andererseits die durch diese Körper bewirkte theilweise Spaltung der Fette in Glycerin und Fettsäuren, welch' letztere durch den Sauerstoff zu unangenehm riechenden und schmeckenden Körpern oxydirt werden.

*) Neueren Untersuchungen zufolge besteht dieselbe aus einem Gemisch von Linolen-, Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_2$ und Linolsäure, $C_{18}H_{32}O_2$.

Einige Fette, besonders mehrere fette Oele des Pflanzenreichs, verwandeln sich durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu festen, firnissartigen Massen. Man nennt diese Oele, zu welchen Leinöl, Mohnöl, Nussöl gehören, trocknende fette Oele, im Gegensatz zu den nicht trocknenden fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl) u. a.

Sämmtliche Fette besitzen ein niedrigeres specifisches Gewicht als Wasser und schwimmen daher auf diesem. Sie lassen sich mit Hilfe von Eiweissstoffen oder Gummi mit Wasser zu Flüssigkeiten von schleimiger Beschaffenheit mischen. Die so erhaltenen Flüssigkeiten, in welchen Fetttröpfchen im Wasser auf das Feinste vertheilt sind, besitzen ein milchig-trübes Aussehen und werden Emulsionen genannt. Eine solche im Thierkörper sich bildende Emulsion ist die Milch (Kuhmilch), eine Flüssigkeit, in welcher neben Eiweissstoffen, Milchzucker und Alkalisalzen Butterfett in sehr feiner Vertheilung sich befindet.

Seifen, Sapones. Zur Bereitung der Seifen dienen sowohl thierische wie pflanzliche Fette. Die Eigenschaften der Seifen sind je nach der Natur der Rohstoffe, welche zur Seifenbereitung verwendet werden, verschieden. Kalilauge liefert weiche, gallertartige, schmierige Seifen (Kaliseifen), Natronlauge hingegen feste, harte Seifen (Natronseifen). Aber auch von der Verschiedenheit der verwendeten Fette ist die Bildung einer härteren oder weicheren Seife abhängig. Der Talg liefert vermöge seines grösseren Gehaltes an Stearinsäure eine härtere Seife als die flüssigen Fette, deren grösserer Oelsäuregehalt die weichere Oelseife giebt. Man benutzt in Frankreich vorzugsweise Olivenöl (Marseiller Seife), in Deutschland und Russland Talg, in letzterem Lande auch Hanföl, Leinöl, Thran, in England Palmöl und Kokosöl, doch sind natürlich die erwähnten Fettsubstanzen hinsichtlich der Seifenbereitung nicht auf die genannten Länder beschränkt, und werden besonders Palmöl und Kokosöl überall benutzt.

Die beim Kochen von Alkalien mit Fett gebildete, wasserlösliche, dickflüssige Masse heisst Seifenleim. Die Natronseifen lösen sich in verdünnten Kochsalzlösungen; beträgt der Gehalt an Kochsalz in letzteren jedoch mehr als 5 Proc., so scheiden sich die Natronseifen ab. Man benutzt diese Eigenschaft zur Abtrennung derselben, indem man dem Seifenleim Kochsalz hinzufügt (Aussalzen der Seife). Die unter der abgeschiedenen erstarrenden Seife befindliche Flüssigkeit heisst Unterlauge und enthält neben Glycerin überschüssiges Alkali und Kochsalz. Ist der Seifenleim sehr concentrirt und werden grössere Mengen Kochsalz zur Abscheidung benutzt, so wird die Seife verhältnissmässig wasserarm. In die Natronseifen geht Wasser bis zu 70 Proc., gewöhnlich enthalten sie 15—25 Proc. Sie werden in letzterem Falle Kernseifen genannt zum Unterschiede von den gefüllten oder geschliffenen Seifen, in welchen grössere Mengen Wasser, auch Glycerin und verunreinigende Salze enthalten sind.

Da bei der Herstellung der Kaliseifen das Aussalzen fortfällt — ein Zusatz von Kochsalz würde die Kaliseifen in Natronseifen umwandeln, während Kaliumchlorid in die Unterlauge geht — bleibt letztere den Kaliseifen beigemengt.

Das Deutsche Arzneibuch lässt eine Kaliseife, Sapo kalinus, wie folgt bereiten: 20 Th. Leinöl werden im Dampfbade in einem geräumigen, tiefen Zinn- oder Porcellangefässe erwärmt und dann unter Umrühren 27 Th. Kalilauge (spec. Gew. 1,130), welche mit 2 Th. Weingeist vermischt sind, hinzugefügt. Die erhaltene Mischung wird im Dampfbade bis zur Verseifung erwärmt.

Eine Kaliseife ist auch in dem medicinisch verwendeten Seifenspiritus, Spiritus saponatus, enthalten, welcher aus 6 Th. Olivenöl, 7 Th. Kalilauge (spec. Gew. 1,130), 30 Th. Weingeist und 17 Th. Wasser bereitet werden soll. Das Oel wird mit der Kalilauge und 7,5 Th. Weingeist auf dem Wasserbade im Sieden erhalten, bis Verseifung erfolgt ist und eine Probe der Flüssigkeit mit Wasser und Weingeist ohne Trübung sich mischen lässt. Nachdem der durch Verdampfen verloren gegangene Weingeist ersetzt ist, werden die noch übrigen 22,5 Th. desselben und das Wasser hinzugefügt und die Mischung nach dem Erkalten filtrirt.

Zur Bereitung der Natronseifen kommen Talg (Talgkernseife, Hausseife), Olivenöl, Kokosöl, Palmöl u. s. w. in Anwendung. Das Kokosöl dient, mit anderen Fetten vermischt, besonders zur Herstellung der feineren Toiletteseifen. Natronseifen erhalten je nach ihrem bestimmten Verwendungszwecke verschiedene Zusätze wie Kolophonium, Wasserglas, Sand, Bimstein und liefern dann die Harz-, Wasserglas-, Sand-, Bimsteinseife.

Eine zu medicinischen Zwecken bestimmte Natronseife, Sapo medicatus, lässt das Deutsche Arzneibuch nach folgender Vorschrift bereiten:

120 Th. Natronlauge (spec. Gew. 1,172) werden im Dampfbade erhitzt und mit einem geschmolzenen Gemenge von 50 Th. Schweineschmalz und 50 Th. Olivenöl versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen fügt man 12 Th. Weingeist und, sobald die Masse gleichförmig geworden ist, nach und nach 200 Th. Wasser hinzu. Alsdann erhitzt man nöthigenfalls unter Zusatz kleiner Mengen Natronlauge weiter, bis sich ein durchsichtiger, in heissem Wasser ohne Abscheidung von Fett löslicher Seifenleim gebildet hat. Hierauf wird eine filtrirte Lösung von 25 Th. Kochsalz und 3 Th. Natriumcarbonat in 80 Th. Wasser gelöst hinzugefügt und die ganze Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis sich die Seife vollständig abgeschieden hat.

Von Wichtigkeit sind ferner die mit verschiedenen Arzneistoffen versetzten medicinischen Seifen (Schwefel-, Jod-, Borax-, Tannin-, Theer-Sublimat-, Thiol-, Ichthyolseife u. s. w.), welche nach Unna's Vorschlag neuerdings überfettet, d. h. mit einem Ueberschuss an Fettstoffen versetzt werden.

Pflaster, Emplastra. Zur Bereitung des Bleipflasters (Emplastrum Lithargyri) werden 5 Th. Olivenöl, 5 Th. Schweineschmalz, 5 Th. feingepulverter Bleiglätte, welche mit 1 Th. Wasser zu einem Brei angerieben, bei mässigem Feuer unter bisweiligem Zusatze von Wasser und unter fortdauerndem Umrühren so lange gekocht, bis die Pflasterbildung beendet ist. Das noch warme Pflaster wird sofort durch wiederholtes Durchkneten mit warmem Wasser von Glycerin und darauf durch längeres Erwärmen im

Dampfbade vom Wasser befreit. — Wird beim Pflasterkochen kein Wasser zugesetzt, wie bei der Bereitung des Emplastrum fuscum, des Mutterpflasters, vorgeschrieben ist, so nimmt das Pflaster in Folge Anbrennens eine dunkle Farbe an, und gegen Ende der Pflasterbildung treten durch Zersetzung des Glycerins sich bildende Acroleïndämpfe auf.

Die Mehrzahl der von den Arzneibüchern aufgeführten Pflaster (Heftpflaster, Spanischfliegenpflaster, Bleiweisspflaster, Quecksilberpflaster, Seifenpflaster u. s. w.) sind Gemische aus Bleipflaster und verschiedenen Arzneikörpern.

Wachs.

Das Wachs, Bienenwachs, Cera flava, welches als ein Verdauungsstoff der geschlechtslosen Arbeitsbienen auf den Wachshäuten ihrer schuppigen Hinterleibsringe abgesondert und zum Aufbau der aus den bekannten sechseckigen Zellen bestehenden „Waben“ benutzt wird, bildet im ausgeschmolzenen Zustande eine gelbe, auf dem Bruche körnige Masse von angenehm honigartigem Geruche. Es schmilzt zwischen 63° und 64° und hat ein spec. Gew. von 0,962 bis 0,966; der Schmelzpunkt des durch das Sonnenlicht gebleichten Wachses, der Cera alba, liegt etwas höher, zwischen 64° und 65°, und sein spec. Gew. beträgt 0,966 bis 0,970.

Bienenwachs ist kein einheitlicher Körper. Es lässt sich durch siedenden Alkohol in zwei Körper zerlegen: in Cerin (gegen 20 Proc.) und Myricin (gegen 80 Proc.), welchen verschiedene andere Stoffe in kleiner Menge beigemischt sind. Cerin besteht im Wesentlichen aus einer freien Fettsäure, der Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, das Myricin aus Palmitinsäure-Melissyläther, $C_{15}H_{31}CO.OC_{30}H_{61}$; ausserdem finden sich in dem Myricin kleine Mengen Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{15}H_{31}CO.OC_{16}H_{33}$, Stearinsäure-Melissyläther, $C_{17}H_{35}CO.OC_{30}H_{61}$ und Stearinsäure-Cetyläther, $C_{17}H_{35}CO.OC_{16}H_{33}$.

Walrat.

Der Walrat, Cetaceum, Spermaceti, ist der gereinigte, feste Antheil des Inhalts besonderer Höhlen im Körper der Potwale, besonders des Physeter macrocephalus. Der Hauptbestandtheil des Walrats ist das Cetin oder Palmitinsäure-Cetyläther, $C_{15}H_{31}CO.OC_{16}H_{33}$, neben welchem sich noch Aether der Laurin-, Myristin- und Stearinsäure mit anderen hochmolekularen Alkoholen befinden.

Walrat bildet eine grossblätterige, glänzende, leicht zerreibliche Krystallmasse vom spec. Gew. 0,943, welche zwischen 45° und 50° zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit schmilzt.

IX. Amine.

Die Amine, Amid- oder Ammoniakbasen, sind basische Verbindungen, die sich vom Ammoniak in der Weise ableiten, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome desselben durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt sind. Leiten sich diese Verbindungen von einem Molekül Ammoniak ab, so nennt man sie Monamine, während den nur wenig bekannten Diaminen zwei Moleküle Ammoniak zu Grunde liegen.

Die Monamine werden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome ersetzt sind, in primäre, sekundäre und tertiäre Monamine eingetheilt:

$$\underbrace{N\begin{array}{l}-H\\-H\\-H\end{array}}_{\text{Ammoniak}}\qquad \underbrace{N\begin{array}{l}-CH_3\\-H\\-H\end{array}}_{\substack{\text{Monomethylamin}\\ \text{(primäres Monamin)}}}\qquad \underbrace{N\begin{array}{l}-CH_3\\-CH_3\\-H\end{array}}_{\substack{\text{Dimethylamin}\\ \text{(sekundäres Monamin)}}}\qquad \underbrace{N\begin{array}{l}-CH_3\\-CH_3\\-CH_3\end{array}}_{\substack{\text{Trimethylamin}\\ \text{(tertiäres Monamin).}}}$$

Die sekundären Monamine, welche durch den zweiwerthigen Rest $=NH$ gekennzeichnet sind, heissen auch Imidbasen, während die tertiären Monamine als Nitrilbasen bezeichnet zu werden pflegen.

Die Amine besitzen basische Eigenschaften und liefern, wie Ammoniak, mit Säuren durch Anlagerung der letzteren Salze:

$$\underbrace{\overset{III}{N}\begin{array}{l}-CH_3\\-H\\-H\end{array}}_{\text{Monomethylamin}} \quad + \quad \underbrace{HCl}_{\substack{\text{Chlor-}\\ \text{wasserstoff}}} \quad = \quad \underbrace{\overset{V}{N}\begin{array}{l}-CH_3\\-H\\-H\\-H\\-Cl\end{array}}_{\substack{\text{Monomethylamin-}\\ \text{hydrochlorid.}}}$$

Die salzsauren Salze bilden mit Platinchlorid meist schwer lösliche, gut krystallisirende Doppelsalze.

Die Darstellung der Monamine geschieht durch Erhitzen der Jod- oder Bromverbindungen einwerthiger Alkoholreste mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen unter Druck (Autoklaven) gegen 100°:

$$CH_3J + HNH_2 = CH_3.NH_2 + HJ$$

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + H_2NH = (CH_3)_2:NH + 2HJ$$

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + H_3N = (CH_3)_3 N + 3HJ.$$

Der abgespaltene Halogenwasserstoff verbindet sich, wie oben angegeben, mit den Basen zu Salzen, aus welchen bei der Destillation der letzteren mit Kali- oder Natronlauge erstere in das Destillat übergehen.

Die primären, sekundären und tertiären Basen sind hinsichtlich ihres Verhaltens zu salpetriger Säure zu unterscheiden.

Während bei der Einwirkung derselben auf primäre Basen eine Spaltung in Stickstoff, Wasser und einen einsäurigen Alkohol erfolgt:

$$\underbrace{CH_3.NH_2}_{\text{Monomethylamin}} + \underbrace{ONOH}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{CH_3.OH}_{\text{Methylalkohol}} + \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}},$$

liefern die sekundären Basen unter gleichen Bedingungen Nitrosoverbindungen:

$$\underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>NH}_{\text{Dimethylamin}} + \underbrace{HONO}_{\text{Salpetrige Säure}} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>N.NO}_{\text{Nitrosodimethylamin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die tertiären Basen werden durch salpetrige Säure nicht verändert. Dieselben sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie sich beim Erwärmen mit Alkyljodid vereinigen und Tetraalkylammoniumjodide bilden:

$$\underbrace{N\begin{matrix} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \end{matrix}}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{CH_3J}_{\text{Methyljodid}} = \underbrace{N(CH_3)_4J}_{\text{Tetramethyl-ammoniumjodid.}}$$

Behandelt man diese Verbindungen mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jodatom herausgelöst, durch Hydroxyl ersetzt, und man erhält Tetraalkylammoniumbasen:

$$\underbrace{2N(CH_3)_4J}_{\text{Tetramethyl-ammoniumjodid}} + \underbrace{Ag_2O}_{\text{Silberoxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2N(CH_3)_4.OH}_{\text{Tetramethyl-ammoniumhydroxyd}} + \underbrace{2AgJ}_{\text{Silberjodid.}}$$

Von den Methylaminen ist besonders das Trimethylamin eine in vielen Pflanzen vorkommende, durch Zersetzung einer im Pflanzenreich sehr verbreiteten und auch im Thierkörper vorkommenden Base, des Cholins, entstehende Verbindung:

$$\underbrace{N\begin{cases} -C_2H_4.OH \\ -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \\ -OH \end{cases}}_{\substack{\text{Cholin} \\ \text{(Oxäthyl-Trimethyl-} \\ \text{Ammoniumhydroxyd)}}} = \underbrace{N\begin{cases} -CH_3 \\ -CH_3 \\ -CH_3 \end{cases}}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_2H_4{<}{}^{OH}_{OH}}_{\substack{\text{Aethylenglykol} \\ \text{(Glykolalkohol).}}}$$

Das im Vorstehenden an einem einfachen Beispiel gekennzeichnete Verhalten der Aminbasen ist deshalb von Wichtigkeit, weil zu den Aminen die für die Medicin so wichtige Körperklasse der organischen Pflanzenbasen oder Alkaloide gehört, von denen später die Rede sein wird.

X. Cyan- und Isocyanverbindungen.

Unter Cyanverbindungen werden Körper verstanden, in welchen die einwerthige Gruppe CN (Cyan von κυανός, blau*)) enthalten ist. Je nachdem in dieser Gruppe das Stickstoffatom mit drei oder mit fünf Werthigkeitseinheiten gebunden ist, unterscheidet man zwischen eigentlichen oder kurzweg Cyan- und Isocyanverbindungen. In ersterem Falle vermittelt das Kohlenstoffatom, in letzterem das Stickstoffatom die Bindung an andere Elemente oder Gruppen von Elementen:

$$\underbrace{-C\equiv N}_{\text{Cyan —}} \qquad \underbrace{-N\equiv C}_{\text{Isocyan —}}$$

Als Ausgangskörper für die Darstellung der Cyanverbindungen dient die unter dem Namen „gelbes Blutlaugensalz" bekannte Verbindung Kaliumferrocyanid, welches, mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, die einfachste der Cyanverbindungen, den Cyanwasserstoff, liefert.

Cyanwasserstoff, Cyanwasserstoffsäure, Blausäure*), Acidum hydrocyanicum, $H-C\equiv N$. Bei der Darstellung dieses

*) Der Name Blausäure wurde deshalb gewählt, weil Cyanwasserstoff mit den Oxyden des Eisens blaugefärbte Verbindungen (z. B. Berlinerblau) liefert.

Körpers ist die höchste Vorsicht geboten, da derselbe als eine der giftigsten Verbindungen bezeichnet werden muss; schon ein Athemzug des reinen Gases kann den Tod eines Menschen herbeiführen. Die Zersetzung des Kaliumferrocyanids durch verdünnte Schwefelsäure erfolgt im Sinne der Gleichung:

$$\underbrace{4[K_4Fe(CN)_6]}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{16H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}}$$

$$= \underbrace{18HCN}_{\text{Cyanwasserstoff}} + \underbrace{2FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{K_2Fe[Fe(CN)_6]}_{\text{Ferro-Kalium-Ferrocyanid}} + \underbrace{14KHSO_4}_{\text{Saures Kaliumsulfat.}}$$

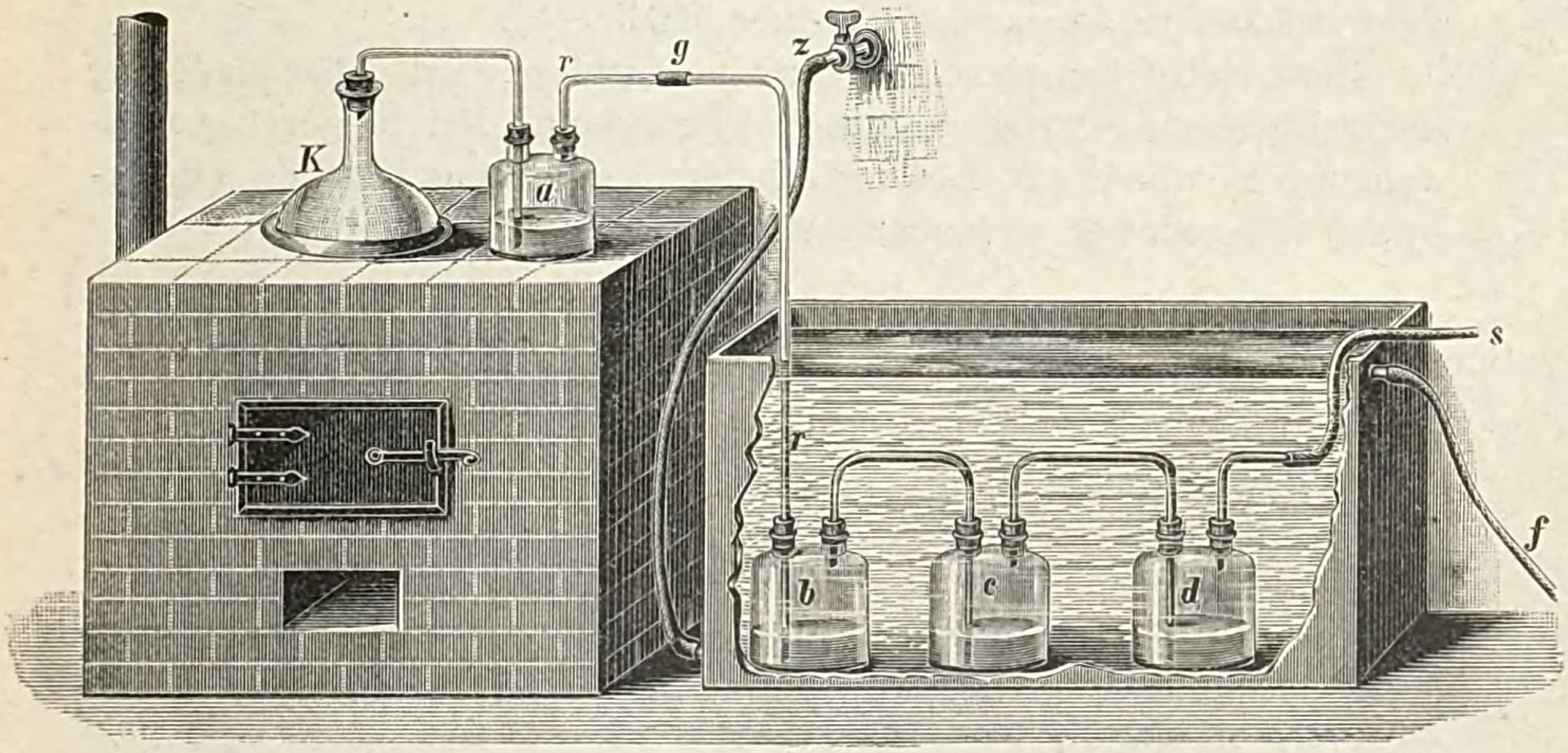


Fig. 68. Vorrichtung zur Darstellung von Blausäure.

In einen geräumigen Kolben K (Fig. 68) giebt man 6 Th. Wasser und 3 Th. conc. Schwefelsäure und nach völligem Erkalten 5 Th. grob pulverisirten, gelben Blutlaugensalzes.

Der Kolben wird in ein Sandbad eingesetzt und mit einer Woulf'schen Flasche (a), die $^1/_4$ mit Wasser gefüllt ist, verbunden. Die Ableitungsröhre r ist durch den Gummischlauch g mit der Röhre r_1 verbunden, die zu einer Reihe unter Wasser befindlicher und durch zu- und abfliessendes Wasser gekühlter, wenig Wasser enthaltender Woulf'scher Flaschen führt. An dem Ableitungsrohr der letzten Flasche (d) ist der Gummischlauch s befestigt, dessen Ende beim Beginn der Entwicklung unter Wasser taucht, um so feststellen zu können, dass beim Eintreten der ersten Gasblasen in die Waschflasche a ein gleichzeitiges Austreten solcher aus dem Gummischlauche stattfindet. Ist dies der Fall, so ist der Verschluss der unter Wasser befindlichen Flaschen ein hinreichend guter. Sobald die Luft aus den Flaschen entfernt ist und sich Cyanwasserstoff entwickelt, hört das Austreten von Gasblasen aus dem Gummischlauch auf, und

letzterer kann jetzt aus dem Wasser herausgenommen werden. Man erwärmt zunächst vorsichtig und lässt das Feuer fast ganz erlöschen, sobald die Entwicklung von Cyanwasserstoff beginnt. Die erste Entwicklung ist gewöhnlich eine sehr stürmische, weshalb man die angegebene Vorsicht gebraucht. Ist die Entwicklung erst einmal im Gange, kann man wieder kräftiger feuern. Die Cyanwasserstoffentwicklung hört auf, sobald das in der ersten unter Wasser befindlichen Flasche (b) befindliche Destillat zurücksteigen will: man entfernt nun die Gummiverbindung g, zieht das Rohr r heraus und füllt in die Flasche a eine hinreichende Menge warmen Wassers, welches in den Kolben K zurückgezogen wird und den Inhalt desselben verdünnt. In der Waschflasche a sind nur sehr geringe Spuren Cyanwasserstoff, die grösste Menge enthält Flasche b. Man mischt vorsichtig im Freien den Inhalt der Flaschen b und c und spült beide mit Inhalt der Flasche d nach. — Man erhält nach dieser Methode eine Cyanwasserstoffsäure mit gegen 25 bis 30 Proc. HCN.

Der reine Cyanwasserstoff ist eine farblose, bei 26,5° siedende, stark bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Bei längerer Aufbewahrung in wässeriger Lösung scheidet sie braune Flocken (Paracyan) ab, während sich ameisensaures Ammonium bildet:

$$\underbrace{H-CN}_{\text{Cyanwasserstoff}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H-C{\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-ONH_4}}}_{\text{Ammoniumformiat.}}$$

Cyanwasserstoff findet in Form des Bittermandelwassers (s. Benzaldehyd), worin er zu 1 p. M. enthalten ist, arzneiliche Verwendung.

Cyanwasserstoff ist zwar nur eine schwache Säure, wirkt aber doch — ähnlich den Halogenwasserstoffen — auf Metalloxyde lösend ein unter Bildung von Cyaniden:

$$\underbrace{HgO}_{\text{Hydrargyrioxyd}} + \underbrace{2HCN}_{\text{Cyanwasserstoff}} = \underbrace{Hg{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CN}}}_{\text{Hydrargyricyanid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Hydrargyricyanid, Hydrargyrum cyanatum, bildet farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, welche sich in 12,8 Th. kalten, 3 Th. siedenden Wassers und 14,5 Th. Weingeist lösen. Erhitzt man Hydrargyricyanid, so zerfällt dasselbe in Quecksilber und ein farbloses Gas, das Dicyan:

$$\underbrace{Hg{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CN}{CN}}}_{\text{Hydrargyricyanid}} = \underbrace{Hg}_{\text{Quecksilber}} + \underbrace{\begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix}}_{\text{Dicyan.}}$$

Als lockerer, braunschwarzer Körper bleibt hierbei ein polymeres Cyan $(C_2N_2)_n$, das Paracyan, in dem Entwicklungsgefäss zurück.

Gleich den Halogenwasserstoffen giebt der Cyanwasserstoff auf Zusatz von Silbernitratlösung einen weissen Niederschlag von Silbercyanid, AgCN.

Von seinen Salzen ist das Kaliumcyanid, KCN, das wichtigste. Man kann dasselbe durch Sättigen von Cyanwasserstoff mit Kaliumhydroxyd gewinnen, pflegt es jedoch ebenfalls aus dem Kaliumferrocyanid darzustellen. Es sei daher zunächst das letztere betrachtet.

Die den Halogeneisenverbindungen entsprechenden Körper

Ferrocyan $Fe_2(CN)_4$ bez. $Fe(CN)_2$*) und

Ferricyan $Fe_2(CN)_6$ bez. $Fe(CN)_3$

sind in reinem Zustande bisher nicht erhalten worden. Durch Fällung einer Ferro- bez. Ferrisalzlösung mit Kaliumcyanid werden Niederschläge erhalten, die im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Aus diesen Lösungen krystallisiren Verbindungen von folgender Zusammensetzung heraus:

$K_4Fe(CN)_6$*), das Kaliumferrocyanid oder gelbes Blutlaugensalz und

$K_3Fe(CN)_6$*) das Kaliumferricyanid oder rothes Blutlaugensalz.

Diese Verbindungen können nicht etwa in folgendem Sinne:

$$4KCN + Fe(CN)_2 \quad \text{und} \quad 3KCN + Fe(CN)_3$$

als Doppelsalze betrachtet werden, da in ihnen weder Eisen noch Cyan in gewohnter Weise, d. h. ohne vorherige Zerstörung des Moleküls, nachzuweisen sind.

Man fasst die Verbindungen als Salze einer Ferro-, bez. Ferricyanwasserstoffsäure auf:

$$\underbrace{H_4Fe(CN)_6}_{\text{Ferrocyanwasserstoff}} \qquad \underbrace{H_3Fe(CN)_6}_{\text{Ferricyanwasserstoff,}}$$

d. h. als Verbindungen, in welchen die Gruppe $Fe(CN)_6$ in ersterem Fall 4, in letzterem 3 Werthigkeitseinheiten eines anderen Elementes oder Gruppen von Elementen zu binden vermag. Das Kaliumferrocyanid ist daher ein Ferrocyanwasserstoff, dessen 4 Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt sind.

Kaliumferrocyanid, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Kalium ferrocyanatum, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$.

*) Dem allgemeinen Brauche folgend, sollen auch hier die halbirten Formeln für die Eisenverbindungen des Cyans gebraucht werden, so dass anscheinend in den Ferroverbindungen ein 2werthiges, in den Ferriverbindungen ein 3werthiges Eisen vorliegt.

Zur Darstellung desselben werden stickstoffhaltige organische Stoffe (Blut, Horn, Lederabfälle, Gasreinigungsmassen u. s. w.) oder daraus bereitete Kohle mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Eisen erhitzt. Durch Einwirkung der stickstoffhaltigen Kohle auf Kaliumcarbonat entsteht Kaliumcyanid:

$$\underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{4C}_{\text{Kohlenstoff}} + \underbrace{2N}_{\text{Stickstoff}} = \underbrace{2KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} + \underbrace{3CO}_{\text{Kohlenoxyd,}}$$

welches beim Auslaugen mit Wasser mit Schwefeleisen, durch Einwirkung der schwefelhaltigen organischen Körper auf Eisen gebildet, sich umsetzt zu Kaliumferrocyanid und Kaliumsulfid:

$$\underbrace{FeS}_{\text{Ferrosulfid}} + \underbrace{6KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} = \underbrace{K_4Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{K_2S}_{\text{Kaliumsulfid.}}$$

Das Kaliumferrocyanid krystallisirt in Form grosser, gelber, luftbeständiger Oktaëder des quadratischen Systems. Die Krystalle sind sehr weich; bei 100° verlieren sie das ganze Wasser und zerfallen zu einem weissen Pulver. Sie lösen sich bei gewöhnlicher Wärme in 4 Th. Wasser und in 2 Th. siedenden Wassers. Die Lösung ist nicht giftig. Mit mässig verdünnter Schwefelsäure wird beim Erhitzen Cyanwasserstoff entwickelt (s. oben). Das Kalium lässt sich durch andere Metalle ersetzen, z. B. durch Silber, Kupfer, Zink, selbst durch Eisen. Das Kaliumferrocyanid bildet mit Eisen, das sich in der Oxydform befindet, einen blau gefärbten Niederschlag, das Berlinerblau, ein Ferriferrocyanid:

$$\underbrace{3K_4Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{2Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} = \underbrace{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}_{\text{Ferriferrocyanid}} + \underbrace{12KCl}_{\text{Kaliumchlorid.}}$$

Das Kaliumferrocyanid dient daher als Reagenz auf Eisenoxydsalze, mit welchen es eine Blaufärbung, bez. blauen Niederschlag hervorruft!

In reinem Wasser ist das Berlinerblau löslich, nicht aber in Salzlösungen.

Durch Einwirkung oxydirender Mittel auf Kaliumferrocyanid, z. B. durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung desselben, bis ein Tropfen mit einem Ferrisalze keine Blaufärbung mehr giebt, entsteht

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, Kalium ferricyanatum, $K_3Fe(CN)_6$:

$$\underbrace{K_4Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{K_3Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferricyanid}} + \underbrace{KCl}_{\text{Kaliumchlorid.}}$$

Das Kaliumferricyanid bildet dunkelrubinrothe, rhombische Prismen, welche sich in 2½ Th. kalten und 1½ Th. siedenden Wassers zu einer ebenfalls *nicht giftigen* Flüssigkeit lösen. Auch in dem Molekül des Kaliumferricyanids können die Stelle des Kaliums andere Metalle einnehmen. Lässt man Kaliumferricyanid auf Ferrosalze einwirken, so wird ein blau gefärbter Körper, *Turnbull's Blau*, ein Ferroferricyanid, gefällt:

$$\underbrace{2\,K_3Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferricyanid}} + \underbrace{3\,FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} = \underbrace{Fe_3[Fe(CN)_6]_2}_{\text{Ferroferricyanid}} + \underbrace{3\,K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat.}}$$

Berlinerblau leitet sich also von der *Ferrocyanwasserstoffsäure* ab, deren Wasserstoffatome durch Eisen (in der Oxydform) ersetzt sind,

Turnbull's Blau von der Ferricyanwasserstoffsäure, deren Wasserstoffatome durch Eisen (in der Oxydulform) ersetzt sind.

Kaliumcyanid, *Cyankalium*, *Kalium cyanatum*, KCN. Zur Darstellung desselben mischt man 8 Th. entwässerten Kaliumferrocyanids und 3 Th. Kaliumcarbonat und erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen. Da zufolge der Gleichung:

$$\underbrace{K_4Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} = \underbrace{5\,KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} + \underbrace{KOCN}_{\text{Kaliumcyanat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{Fe}_{\text{Eisen}}$$

neben Kaliumcyanid stets auch Kaliumcyanat gebildet wird, so fügt man dem obigen Gemisch vor dem Schmelzen etwas Kohle bei, welche eine Reduktion des Cyanats zu Cyanid veranlasst:

$$\underbrace{K_4Fe(CN)_6}_{\text{Kaliumferrocyanid}} + \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat}} + \underbrace{C}_{\text{Kohlenstoff}} = \underbrace{6\,KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{CO}_{\text{Kohlenoxyd}} + \underbrace{Fe}_{\text{Eisen.}}$$

Das Kaliumcyanid ist ein farbloses, *stark giftiges Salz*. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller beim Kochen, indem unter Entweichen von Ammoniak Kaliumformiat gebildet wird:

$$\underbrace{KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak}} + \underbrace{H.COOK}_{\text{Kaliumformiat.}}$$

In völlig trockenem Zustand ist Kaliumcyanid geruchlos; es zieht jedoch leicht Feuchtigkeit an und riecht dann in Folge der Einwirkung der Kohlensäure der Luft nach Blausäure. Wird Kaliumcyanid mit Bleioxyd zusammengeschmolzen, so entzieht es dem letzteren Sauerstoff (auch anderen Metalloxyden gegenüber wirkt es

als Reduktionsmittel) und geht in cyansaures Kalium (Kaliumcyanat) über:

$$\underbrace{PbO}_{\text{Bleioxyd}} + \underbrace{KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} = \underbrace{Pb}_{\text{Blei}} + \underbrace{KOCN}_{\text{Kaliumcyanat.}}$$

Kaliumcyanat, cyansaures Kalium, Kalium cyanicum, $C\begin{matrix}\equiv N\\ -OK\end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in Form farbloser Blättchen, die mit Wasser gekocht sich zu Ammonium- und Kaliumcarbonat umwandeln:

$$\underbrace{2\,KOCN}_{\text{Kaliumcyanat}} + \underbrace{4\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{(NH_4)_2CO_3}_{\text{Ammoniumcarbonat}} + \underbrace{K_2CO_3}_{\text{Kaliumcarbonat.}}$$

Ammoniumcyanat, cyansaures Ammon, $C\begin{matrix}\equiv N\\ -ONH_4\end{matrix}$, welches als lockeres Pulver durch Vereinigung von Cyansäure und Ammoniakdampf erhalten werden kann, hat die bemerkenswerthe Eigenschaft, in wässeriger Lösung beim Eindampfen eine molekulare Umlagerung zu erleiden und Harnstoff, das Diamid der Kohlensäure, zu bilden:

$$\underbrace{C\begin{matrix}\equiv N\\ -ONH_4\end{matrix}}_{\text{Ammoniumcyanat}} = \underbrace{C\begin{matrix}-NH_2\\ =O\\ -NH_2\end{matrix}}_{\text{Harnstoff.}}$$

Man stellt den Harnstoff, welcher bekanntlich als natürliches Stoffwechselerzeugniss sich im Harn findet, daher auf künstlichem Wege dar, indem man eine concentrirte Kaliumcyanatlösung mit der berechneten Menge Ammoniumsulfat versetzt, eindunstet und den Rückstand mit Weingeist auszieht. — Es giebt noch eine Reihe anderer künstlicher Darstellungsmethoden des Harnstoffs; die genannte ist die von Wöhler 1828 zuerst angegebene, der zufolge der Begriff „Organische Chemie“ eine völlige Umgestaltung erfuhr (vergl. S. 254).

Eine Isocyansäure, von welcher gleichfalls mehrere Salze bekannt sind, entspricht der Formel $C\begin{matrix}=O\\ =N.H\end{matrix}$ und leitet sich von dem Isocyan $-N\equiv C$ ab.

Neben den cyansauren und isocyansauren Salzen sind auch entsprechende Schwefelverbindungen von Wichtigkeit, d. h. Körper, welche an Stelle des Sauerstoffs im Molekül der Cyansäure oder Isocyansäure Schwefel enthalten:

$$\underbrace{C\begin{matrix}\equiv N\\ -SH\end{matrix}}_{\text{Thiocyansäure}} \qquad \underbrace{C\begin{matrix}=S\\ =NH\end{matrix}}_{\text{Isothiocyansäure.}}$$

Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoff lässt sich durch Destillation des Kaliumsalzes mit Schwefelsäure erhalten.

Das Kaliumsalz, Kalium rhodanatum, Kalium sulfocyanatum, $\mathrm{C}{\equiv \mathrm{N} \atop -\mathrm{S\,K}}$, bildet sich beim Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumcarbonat und Schwefel oder mit einem Schwefelmetall. Auch entsteht es beim Kochen einer conc. wässerigen Kaliumcyanidlösung mit Schwefel und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, an feuchter Luft zerfliesslichen Prismen.

Thiocyansaures Ammonium, Ammonium rhodanatum, Ammonium sulfocyanatum, wird am besten durch Eintragen von 25 Th. Schwefelkohlenstoff in ein Gemisch aus 100 Th. starken Salmiakgeistes und 100 Th. Alkohol dargestellt:

$$\underbrace{\mathrm{CS_2}}_{\text{Schwefelkohlenstoff}} + \underbrace{4\,\mathrm{NH_3}}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\mathrm{C}{\equiv \mathrm{N} \atop -\mathrm{S\,(NH_4)}}}_{\text{Ammoniumsulfocyanat}} + \underbrace{\mathrm{(NH_4)_2S}}_{\text{Ammoniumsulfid.}}$$

Das thiocyansaure Ammonium bildet farblose, zerfliessliche Prismen.

Die Salze der Thiocyansäure geben mit anorganischen Eisenoxydsalzen blutrothe Färbungen und werden daher als Reagenz auf Eisenoxydsalze benutzt.

Die Isothiocyansäure ist ebensowenig wie ihre Salze im freien Zustande bekannt, wohl aber spielen ihre Aether in der Medicin und Pharmacie eine wichtige Rolle:

Die unter dem Namen **Senföle** bekannte Reihe schwefelhaltiger organischer Verbindungen leitet sich von der Isothiocyansäure ab.

Hier kommen besonders zwei Senföle in Betracht:

das **Allylsenföl** oder Oleum Sinapis des Deutschen Arzneibuches, als

Isothiocyansäure-Allyläther, $\mathrm{C}{=\mathrm{S} \atop =\mathrm{N}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}=\mathrm{CH_2}}$,

aufzufassen, und

das **Butylsenföl,** welches sich im ätherischen Oele des Löffelkrauts (Cochlearia officinalis) findet und daher auch im Spiritus Cochleariae enthalten ist. Es wird als

Isothiocyansäureäther des sekundären Butylalkohols,

$$\mathrm{C}{=\mathrm{S} \atop =\mathrm{N}-\overset{\mathrm{H}}{\overset{|}{\mathrm{C}}}<{\mathrm{CH_3} \atop \mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_3}}},$$

aufgefasst.

Allylsenföl, Senföl, Oleum Sinapis, $C{=S \atop =N.C_3H_5}$.

Das Senföl wird aus dem schwarzen Senfsamen (Sinapis nigra) oder Sareptasenfsamen (Sinapis juncea) gewonnen. Es ist darin nicht fertig gebildet enthalten, sondern wird daraus durch Einwirkung zweier verschiedener Körper auf einander bei Gegenwart von Wasser erzeugt. In den genannten Senfsamen findet sich nämlich eine myronsaures Kalium genannte Verbindung, welche die Eigenschaften eines Glukosides besitzt, d. h. eines Körpers, der unter verschiedenen Einflüssen (Erwärmen mit verdünnten Säuren, Einwirkung fermentartiger Stoffe u. s. w.) in Glukose (eine Zuckerart) und einen anderen, nicht den Zuckerarten angehörenden Körper gespalten wird. Wirkt auf das myronsaure Kalium der Senfsamen ein gleichfalls darin enthaltenes Ferment, das Myrosin, bei Gegenwart von Wasser ein — was geschieht, wenn man die gepulverten Senfsamen mit Wasser anrührt —, so findet eine Zerlegung des myronsauren Kaliums im Sinne folgender Gleichung statt:

$$\underbrace{C_{10}H_{18}KNS_2O_{10}}_{\text{Myronsaures Kalium}} = \underbrace{C{=S \atop =N.C_3H_5}}_{\text{Allylsenföl}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}} + \underbrace{KHSO_4}_{\text{Kaliumdisulfat.}}$$

Man rührt in einer verzinnten Destillirblase 1 Th. gepulverter und durch Pressen vom fetten Oel befreiter Senfsamen mit 6 Th. kalten Wassers an, überlässt einige Stunden sich selbst und unterwirft der Destillation. Das Senföl ist in dem wässerigen Destillat enthalten und scheidet sich auf der Oberfläche desselben nach Hinzufügung von Natriumsulfat (wodurch das spec. Gew. der wässerigen Flüssigkeit erhöht wird) ab; es wird abgehoben, mit geschmolzenem Calciumchlorid entwässert und einer nochmaligen direkten Destillation unterworfen.

Man kann aber auch auf künstlichem Wege Allylsenföl gewinnen, und zwar aus dem Allyljodid (s. S. 293). Zu dem Zwecke erhitzt man am Rückflusskühler ein Gemisch von Kaliumrhodanat und Allyljodid in alkoholischer Lösung so lange, bis die Menge des sich abscheidenden Kaliumjodids sich nicht mehr vermehrt, verdünnt hierauf mit Wasser, hebt das Senföl ab, entwässert es und reinigt es durch Destillation:

$$\underbrace{C{\equiv N \atop -S\,K}}_{\text{Kaliumrhodanat}} + \underbrace{J.CH_2-CH=CH_2}_{\text{Allyljodid}} = \underbrace{C{\equiv N \atop -S.CH_2-CH=CH_2}}_{\text{Rhodanallyl, Thiocyansäure-Allyläther}} + \underbrace{KJ}_{\text{Kaliumjodid.}}$$

Der solcherweise anfänglich gebildete Allyläther der Thiocyansäure wird in der Wärme in den der Isothiocyansäure umgelagert:

$$\underbrace{\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\equiv \mathrm{N}}{-\mathrm{S.CH_2-CH=CH_2}}}_{\text{Rhodanallyl}} \;=\; \underbrace{\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{=\mathrm{N.CH_2-CH=CH_2}}{=\mathrm{S}}}_{\text{Allylsenföl.}}$$

Das Senföl bildet eine äusserst scharf riechende, gelbliche Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,016 bis 1,022. Der Siedepunkt liegt zwischen 148^0 und 150^0. Beim Erwärmen mit Ammoniak bildet sich Thiosinamin oder Allylschwefelharnstoff, worauf das Deutsche Arzneibuch eine quantitative Bestimmungsmethode des Senföls gründet:

$$\underbrace{\mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{=\mathrm{S}}{=\mathrm{N.C_3H_5}}}_{\text{Senföl}} + \underbrace{\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{H}}}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{\mathrm{C}\begin{matrix}-\mathrm{NH_2}\\ =\mathrm{S}\\ -\mathrm{N}<\genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{H}}{\mathrm{C_3H_5}}\end{matrix}}_{\text{Thiosinamin.}}$$

Das Senföl findet, in 49 Th. Weingeist gelöst, medicinische Anwendung als Spiritus Sinapis. Das Thiosinamin wird neuerdings äusserlich gegen Lupus verwendet.

Im Vorstehenden wurden Verbindungen der Thio- und Isothiocyansäure mit Alkoholresten besprochen; es sind solche Verbindungen aber auch von der Cyansäure und Isocyansäure bekannt, welche ein weiteres Interesse hier nicht beanspruchen, wohl aber die Verbindungen des Cyans und Isocyans mit Alkoholresten.

Der Cyanwasserstoff zeigt in dieser Beziehung mit den Halogenwasserstoffen eine weitere Uebereinstimmung, indem sein Wasserstoffatom durch Alkoholreste (Alkyle) ersetzt werden kann.

Diese Alkylcyanide, z. B. $CH_3.CN$, $C_2H_5.CN$ u. s. w. werden mit dem Namen Nitrile bezeichnet. Da sie beim Erhitzen mit Wasser leicht in Säuren, bez. deren Ammonsalze übergehen, so nennt man sie auch Säurenitrile, und zwar je nach der entstehenden Säure, z. B. heisst $CH_3.CN$ Acetonitril, denn

$$\mathrm{CH_3.CN + 2H_2O} = \underbrace{\mathrm{CH_3.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{=\mathrm{O}}{-\mathrm{ONH_4}}}_{\text{Essigsaures Ammon.}}$$

$C_2H_5.CN$ heisst Propionnitril, denn

$$\mathrm{C_2H_5.CN + 2H_2O} = \underbrace{\mathrm{C_2H_5.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{=\mathrm{O}}{-\mathrm{ONH_4}}}_{\text{Propionsaures Ammon.}}$$

Die Nitrile werden gebildet durch Erhitzen von Jodalkylen mit Kaliumcyanid:

$$\underbrace{CH_3J}_{\text{Methyljodid}} + \underbrace{KCN}_{\text{Kaliumcyanid}} = \underbrace{CH_3.CN}_{\text{Acetonitril}} + \underbrace{KJ}_{\text{Kaliumjodid}}$$

oder bei der Destillation von Kaliumcyanid mit alkylschwefelsauren Salzen:

$$\underbrace{S\begin{cases} = O \\ = O \\ - O\ C_2H_5 \\ - O\ K \end{cases}}_{\text{Aethylschwefelsaures Kalium}} + \underbrace{NCK}_{\text{Kaliumcyanid}} = \underbrace{C_2H_5.CN}_{\text{Propionnitril}} + \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat.}}$$

Die Nitrile sind farblose, ätherartig riechende, flüchtige Flüssigkeiten.

Unter **Isonitrile** werden diejenigen Verbindungen verstanden, die sich vom Isocyan $-N \equiv C$ ableiten, welches an einen Alkoholrest gekettet ist. Die **Isonitrile** sind äusserst **unangenehm riechende**, giftige Flüssigkeiten, die beim Erwärmen von Chloroform und einer primären Aminbase mit alkoholischer Kalilauge gebildet werden:

$$\underbrace{CH_3.NH_2}_{\text{Methylamin}} + \underbrace{\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\!\!>\!C}_{\text{Chloroform}} + \underbrace{3KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{CH_3.N \equiv C}_{\text{Methylisocyanid}} + \underbrace{3KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{3H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Auch die der aromatischen Reihe angehörenden Amine geben, mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge erhitzt, **Isonitrile**, deren Entstehen sich durch den widerlichen Geruch kennzeichnet. Das Deutsche Arzneibuch hat zur Feststellung der Identität des Acetanilids (s. später) von der „Isonitrilreaktion" Gebrauch gemacht.

XI. Kohlehydrate.

Der Gruppe der „Kohlehydrate" gehören diejenigen organischen Verbindungen an, in welchen die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sich in dem Verhältniss der Zusammensetzung des Wassers, also wie 2 : 1 befinden. Zu den Kohlehydraten rechnet man die **Zuckerarten**, die **Cellulose**, **Stärke**, **Dextrin**, **Gummi** und **Pflanzenschleim**.

a) Zuckerarten.

Die Zuckerarten sind meist krystallisirbare, wasser- und alkohollösliche, mehr oder weniger süss schmeckende Körper, welche in zwei Hauptgruppen zerlegt werden, in Zuckerarten der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ (Gruppe des Traubenzuckers) und solche der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Gruppe des Rohrzuckers). Eine andere Eintheilung ist auf das Verhalten des Zuckers gegen Hefe gegründet, indem gährungsfähige und nicht gährungsfähige Zuckerarten unterschieden werden. Direkt gährungsfähig heissen die Zuckerarten, welche durch Hefe unmittelbar in den Gährungszustand versetzt werden, d. h. sich in Aethylalkohol und Kohlensäure spalten (s. Aethylalkohol S. 286); indirekt gährungsfähig werden solche Zuckerarten genannt, die zuvor unter Mitwirkung des Fermentes 1 Mol. Wasser aufnehmen müssen, um eine Spaltung in der angegebenen Weise zu erleiden. Die besonders der Gruppe $C_6H_{12}O_6$ angehörenden Zuckerarten sind durch die Forschungen E. Fischer's hinsichtlich Konstitution und ihres chemischen Verhaltens auf das beste gekennzeichnet worden. Schon vor E. Fischer waren für Traubenzucker und Galaktose die Formel:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}$$

und für Fruchtzucker die Formel:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CO-CH_2OH$$

aufgestellt und diese Annahme durch die Thatsachen begründet, dass die Zuckerarten durch Natriumamalgam zu Mannit bez. Dulcit, also zu sechssäurigen Alkoholen reducirt werden. Ferner gehen Traubenzucker und Galaktose bei vorsichtig geleiteter Oxydation durch Chlor- oder Bromwasser in die einbasische Glukon- bez. Galaktonsäure und bei fortgesetzter Oxydation in die zweibasische Zucker- bez. Schleimsäure über. Sie müssen demnach die Aldehydgruppe enthalten.

Man nennt die der Formel $C_6H_{12}O_6$ entsprechenden Zuckerarten **Hexosen**, und zwar, je nachdem in ihnen (wie in der ersten Formel) eine Aldehydgruppe enthalten ist, Aldosen, oder beim Vorhandensein einer Ketongruppe (wie in der zweiten Formel) Ketosen.

Zu den **Hexosen** rechnet Fischer:

Glukose (= Traubenzucker, Dextrose), eine Aldose,

Mannose (durch Oxydation des Mannits gebildet), eine Aldose,

Fruktose (= Fruchtzucker, Lävulose), eine Ketose,
Galaktose (Aldose der Dulcitreihe), u. s. w.

Bei Besprechung des Formaldehyds (S. 300) war bereits darauf hingewiesen worden, dass es gelungen ist, aus Formaldehyd eine Zuckerart zu erhalten. Fischer ist noch auf anderem synthetischen Wege zu einer solchen gelangt.

Der **Rohrzuckergruppe** gehören an:

Rohrzucker,
Milchzucker,
Maltose,
Trehalose u. s. w.

Als wichtigstes Reagenz für die Zuckergruppe fand E. Fischer das Phenylhydrazin ($C_6H_5 . NH - NH_2$) (s. S. 264) auf, welches, wie mit anderen Ketonen und Aldehyden, auch mit den Zuckerarten gut krystallisirende Verbindungen, die Hydrazone und Osazone eingeht, die, hinsichtlich Zusammensetzung und Schmelzpunkt verschieden, einen Rückschluss auf die Art des vorliegenden Zuckers und seiner Konstitution gestatten.

Im Folgenden sollen von den Zuckerarten nur die Glukose und die der Rohrzuckergruppe angehörenden Rohrzucker und Milchzucker betrachtet werden.

Glukose, Traubenzucker, Dextrose, findet sich fertig gebildet in dem Safte der Trauben, der Feigen, neben Fruktose in dem Honig und in vielen süss schmeckenden Früchten. Das Blut, die Leber und andere Theile des inneren Organismus der Säugethiere enthalten kleine Mengen Glukose; bei einigen Krankheiten, z. B. der Harnruhr (Diabetes mellitus), wird sie in erheblicher Menge erzeugt und durch den Harn abgeführt (Harnzucker). Aus dem Rohrzucker entsteht neben Fruktose Glukose, wenn Lösungen des ersteren mit verdünnten Säuren erwärmt, „invertirt“ werden (Invertzucker). Fabrikmässig wird Glukose aus dem Stärkemehl durch Erhitzen desselben mit verdünnten Säuren oder mit Malzwürze gewonnen (Stärkezucker).

Der Honig besteht aus einem krystallisirbaren (Glukose) und einem nicht krystallisirbaren Antheil (Fruktose); ersterer scheidet sich bei längerem Stehen des Honigs ab, kann von letzterem daher getrennt werden und liefert durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reine Glukose.

Die Glukose krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser meist in kleinen, farblosen, warzenförmigen Krystallen, die zu blumenkohlartigen Massen vereinigt sind. 100 Th. Wasser lösen bei

gewöhnlicher Wärme 100 Th. der krystallwasserhaltigen, 100 Th. 85procentigen Alkohols bei 17° 2 Th. der krystallwasserfreien Glukose, bei Siedhitze 21,7 Th. Die Glukose ist direkt vergährbar; ihre wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Beim Erwärmen reducirt Glukose alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung), indem rothes Kupferoxydul abgeschieden wird. (S. 195).

Auf diese Reaktion gründet sich eine quantitative Bestimmung der Glukose. Zum Nachweis derselben kann man auch eine alkalische Wismutoxydlösung benutzen, die beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Wismut eine Dunkelfärbung erleidet.

Rohrzucker, Saccharose, Saccharum, $C_{12}H_{22}O_{11}$, findet sich fertig gebildet im Safte des Zuckerrohrs (Saccharum officinarum L.), der Zuckerrübe (mehrerer durch Kultur erzeugter Spielarten von Beta vulgaris), des Zuckerahorns (Acer dasycarpum Willd.), des Sorghos (Sorghum vulgare Pers.) u. s. w. Auch der Saft des Stammes einiger einheimischen Laubbäume, z. B. der Birke, enthält Rohrzucker. Für Europa ist die Rübenzuckergewinnung von grösster Bedeutung.

Die gegen 12 Proc. Zucker enthaltenden Rüben werden zunächst in eisernen, mit Flügelwelle versehenen Cylindern gewaschen, das Kopfende und etwaige faulige Stellen durch Ausschneiden beseitigt und die Rüben sodann zu einem gleichmässigen Brei zerquetscht. Zweckmässig macht man den Brei durch Hinzufügen von Wasser noch dünnflüssiger und presst ihn dann aus (Pressverfahren). Man kann aber auch durch Centrifugiren den Saft von den festen Bestandtheilen sondern. Augenblicklich wird am meisten das sog. Diffusionsverfahren angewendet, welches darin besteht, dass die in feine „Schnitzel" gebrachten Rüben in Diffusionsapparaten mit Wasser ausgelaugt werden.

Der nach der einen oder anderen Methode gewonnene Saft wird auf gegen 80° erwärmt, mit frisch gelöschtem Kalk versetzt, bis zum Sieden erhitzt und einige Zeit im Kochen erhalten. Eiweiss, Schleim und andere Verunreinigungen des Saftes werden hierdurch theils als feste Schaumdecke, theils als schlammiger Bodensatz abgeschieden. Man überlässt die Flüssigkeit einige Zeit dem Klären, scheidet den Schlamm ab, welcher nochmals mit Wasser ausgezogen wird, und bringt die vom Bodensatz befreite Flüssigkeit auf die Vorfilter, das sind Eisenblechkästen mit siebartig durchlöchertem Boden. Der Boden ist mit einem Tuche bedeckt, auf welchem eine Schicht gekörnter Knochenkohle ausgebreitet ist. In den filtrirten Saft, welcher neben Salzen freien und an Calcium gebundenen Zucker (Calciumsaccharat) enthält, wird Kohlensäure zur Zerlegung des letzteren geleitet. Nach dem Absetzen des Calciumcarbonats wird die überstehende klare Zuckerlösung zur Entfärbung durch mit gekörnter Knochenkohle gefüllte cylindrische Gefässe gedrückt und der erhaltene „Dünnsaft" in grossen Vakuumapparaten eingedickt. Der „Dicksaft" wird nochmals durch Knochenkohle

filtrirt und sodann in den Vakuumapparaten bis zur Krystallisation eingedampft. Neuerdings benutzt man zur Klärung der gefärbten Zuckersirupe an Stelle der Knochenkohle die entfärbende Kraft der schwefligen Säure. — Der krystallisirende Antheil, die Moscowade, wird von der nicht krystallisirenden Melasse, einem dicken, braunen Sirup, getrennt und den Zuckerraffinerien übergeben, wo durch nochmaliges Umkrystallisiren schliesslich der reine Zucker in Form von Hutzucker, Würfelzucker, Farin dargestellt wird.

Zu dem Zweck lässt man die im Vakuum hinreichend eingekochten Flüssigkeiten in einen geräumigen, durch Dampf heizbaren Kessel, den Kühler, abfliessen, erhitzt in diesem zunächst auf 85—90° und überlässt einem ganz allmählichen Abkühlen unter zeitweiligem Umrühren. Sobald sich Krystalle in reichlicher Menge abscheiden, schöpft man die Flüssigkeit in die bekannten Zuckerhutformen aus Eisenblech, welche im Innern mit Copallack überzogen sind und in der Spitze eine durch Pfropf verschliessbare Oeffnung besitzen. Man rührt den Inhalt der gefüllten Form häufig um, zieht, nachdem derselbe erstarrt ist, den Pfropfen aus und lässt die Mutterlauge abfliessen. Es bleibt jedoch eine gewisse Menge des bräunlich gefärbten Sirups in den Zwischenräumen der Krystalle hängen und ertheilt dem Zuckerbrode eine gelbliche Färbung. Zur Beseitigung des Sirups befestigt man die Formen mit der offenen Spitze auf Röhren, in denen ein luftverdünnter Raum hergestellt ist (Nutschapparat) und bringt auf die obere, breite Fläche des Zuckerhutes eine Schicht farblosen Zuckersirups (das „Decken“ des Zuckers). Diese durchdringt allmählich das Zuckerbrod und verdrängt die gefärbte Mutterlauge, welche durch die Thätigkeit des Nutschapparates in die Röhren abfliesst. Das Zuckerbrod erscheint dann bis auf die Spitze weiss; die gelblich gefärbte Spitze wird abgeschlagen, dem Brode eine neue Spitze angedreht und dasselbe schliesslich bei 25°—30° völlig ausgetrocknet.

In den eingekochten Saft pflegt man vor dem Ausschöpfen in die Form eine geringe Menge Ultramarinblau einzurühren, wodurch der Raffinadzucker einen schwach bläulichen Ton erhält und hierdurch eine „blendende Weisse“ vortäuscht.

Zur Bereitung von Melis verwendet man den von der Raffinade abfliessenden Sirup, welcher auf „gröberes Korn“ eingekocht wird.

Unter Kandis versteht man einen gross krystallisirten Zucker.

Aus der Melasse, in welcher noch reichlich krystallisirbarer Zucker enthalten ist, wird durch weitere Concentration das sog. Nachprodukt oder Farin gewonnen. Man kann aber auch den darin enthaltenen Rohrzucker entweder durch das Osmose- oder das Elutionsverfahren abscheiden. Ersteres Verfahren bezweckt, den grossen Salzgehalt der Melasse durch Dialyse zu entfernen; der Salzgehalt verhindert nämlich die Krystallisirbarkeit des Zuckers. Bei dem Elutionsverfahren bindet man den Zucker an Kalk oder Strontian und zerlegt die Zuckerverbindungen durch Kohlensäure.

Die Rübenmelasse findet auch Verwendung zur Gewinnung von Weingeist.

Der Rohrzucker krystallisirt in farblosen, monoklinen Prismen, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, rein süss schmeckenden Flüssigkeit lösen. In 90procentigem Alkohol ist er schwer

löslich. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab und ist in der Wärme ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung. Beim Erhitzen bis auf 160° schmilzt der Rohrzucker und erstarrt beim Erkalten zu einer glasigen Masse (Gerstenzucker), welche erst nach längerem Liegen wieder krystallinisch wird. Beim Erhitzen bis auf 200° geht der Rohrzucker in Karamel über; eine wässerige Lösung von Karamel dient als „Zuckercouleur" zum Braunfärben von Liqueuren, Saucen u. s. w.

Auf dem Platinblech stark erhitzt, schwärzt sich der Rohrzucker unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd, Sumpfgas, Kohlensäure u. s. w. Auch beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure findet Verkohlung des Zuckers statt. Mit starken Basen vereinigt sich der Rohrzucker nach bestimmten Gewichtsverhältnissen zu Saccharaten; setzt man zu Zuckersirup Kalkhydrat, so wird letzteres in beträchtlicher Menge gelöst und auf Zusatz von Weingeist fällt ein Calciumsaccharat aus. Einige Metalloxyde (Kupferoxyd, Eisenoxyd), welche in reinem Wasser unlöslich sind, werden von zuckerhaltigem Wasser in kleiner Menge gelöst, namentlich bei Gegenwart von Alkalien (vergl. Ferrum oxydatum saccharatum S. 229). Rohrzuckerlösungen werden beim Erwärmen mit wenig Schwefelsäure oder Salzsäure invertirt, d. h. Rohrzucker geht in direkt gährungsfähigen Invertzucker, ein Gemisch von Glukose und Fruktose, über. Auch Hefe veranlasst die gleiche Umwandlung.

Milchzucker, Saccharum Lactis, $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$, findet sich in der Milch der Säugethiere. Die Gewinnung des Milchzuckers geschieht in grösseren Molkereien, indem man die Molken — die nach Entfernung des Butterfettes und des Caseïns aus der Milch hinterbleibende Flüssigkeit — zu einem dünnen Sirup eindunstet. Es werden in denselben Holzstäbe eingehängt, an welchen sich die Milchzuckerkrystalle ansetzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wird der Milchzucker in Form rhombischer Krystalle rein weiss erhalten. Dieselben lösen sich in 6 Th. kalten und 2½ Th. siedenden Wassers und werden von absolutem Alkohol und von Aether nicht aufgenommen. Die wässerige Lösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Milchzucker schmeckt nur wenig süss. Er reducirt Fehling'sche Lösung und alkalische Wismutoxydlösung.

Reine Hefe versetzt Milchzucker nicht in Gährung, jedoch wird dieselbe durch zymogene Schizomyceten veranlasst. Es wird neben Milchsäure hierbei stets Alkohol gebildet. In der Kirgisensteppe bereitet man aus Stutenmilch ein alkoholisches Getränk, Kumys

genannt, aus Kuhmilch ein solches, welches Kephyr heisst und als diätetisches Heilmittel vielfach angewendet wird. Das Sauerwerden der Milch beruht darauf, dass ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure übergeht, welch' letztere die Gerinnung des Caseïns und damit das „Dickwerden" der Milch bewirkt.

b) Cellulosegruppe.

Der Cellulosegruppe gehören eine Reihe Körper an, welche der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen, bez. deren einzelne Vertreter eine Zusammensetzung besitzen, die ein Vielfaches dieser Formel $C_6H_{10}O_5$ ist. Man rechnet zur Cellulosegruppe die Cellulose selbst, ferner Stärke, Dextrin, Gummi und Pflanzenschleim.

Die **Cellulose** kommt in mehr oder weniger reinem Zustande in allen Pflanzen vor, den Hauptbestandtheil der Zellwandungen bildend. Meist ist die Cellulose von fremdartigen Körpern durchsetzt, die nur schwer daraus abgeschieden werden können. Der wesentliche Bestandtheil des Holzes, ferner die Flachsfaser, Baumwolle, das Hollundermark u. s. w. sind Cellulose. In besonders reiner Form kann man dieselbe aus der Baumwolle gewinnen, indem man letztere mit verdünnten Aetzalkalien, darauffolgend mit verdünnter Salzsäure, mit Chlorwasser, Wasser, Alkohol und schliesslich Aether behandelt.

Reine Cellulose ist ein weisser, etwas durchscheinender Körper, welcher eine grosse Aufsaugungsfähigkeit für Flüssigkeiten besitzt und daher als Verbandwatte bei der Wundbehandlung in Anwendung kommt. Aus mehr oder weniger reiner Cellulose wird Papier bereitet und werden Kleidungsstoffe hergestellt. Die Cellulose ist durch ihre Löslichkeit in concentrirter wässeriger Lösung von Kupferoxydammoniak (Schweizer's Reagenz) gekennzeichnet. Bei der Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose quillt dieselbe zu einer kleisterartigen Masse auf (Amyloid). Wird Papier kurze Zeit in kalte concentrirte Schwefelsäure getaucht, so überzieht sich die Oberfläche desselben mit Amyloid, und man erhält Pergamentpapier. Starke Salpetersäure führt die Cellulose in Nitrocellulose über. Je nach der Stärke der Salpetersäue, der Dauer der Einwirkung und der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur entstehen Mono-, Di-, Tri-, Tetra- und Pentanitrocellulose, d. h. es sind ein, zwei, drei, vier oder fünf Wasserstoffatome des Cellulosemoleküls durch Nitrogruppen ersetzt.

Die **Trinitrocellulose**, $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, ist die unter dem Namen Schiessbaumwolle oder Pyroxylin bekannte Verbindung. Die

Dinitrocellulose, $C_6H_8(NO_2)_2O_5$, findet als Collodiumwolle zur Herstellung des **Collodiums** Verwendung. Zur Bereitung desselben werden in ein erkaltetes Gemisch aus 40 Th. roher Salpetersäure und 100 Th. concentrirter Schwefelsäure 5,5 Th. reiner Baumwolle eingedrückt und bei einer Temperatur von 15° bis 20° darin belassen. Hierauf bringt man die Masse auf einen Trichter und wäscht nach völligem Abtropfen des Säureüberschusses mit Wasser völlig aus, presst die Feuchtigkeit möglichst ab und trocknet bei 25° — am besten an der Luft. 2 Th. dieser Collodiumwolle werden mit 6 Th. Weingeist durchfeuchtet, darauf mit 42 Th. Aether versetzt und wiederholt geschüttelt. Die gewonnene Lösung wird nach dem Absetzen abgegossen und bildet das **Collodium.** Dasselbe hinterlässt, in dünnen Schichten auf Körpertheile aufgetragen, nach dem Verdunsten des Aetherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen und dient daher u. a. zum Verschliessen von Wunden.

Es ist zu beachten, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Cellulose meist Gemische der verschiedenen Nitrocellulosen gebildet werden. So ist also auch die Collodiumwolle nicht reine Dinitrocellulose, sondern ihr sind kleine Mengen Trinitrocellulose beigemengt; auch die Schiessbaumwolle enthält neben Trinitrocellulose (als Hauptbestandtheil) noch kleine Beimengungen von Di-, Tetra- und Pentanitrocellulose.

Das **Stärkemehl**, Amylum, kommt in vielen Pflanzenzellen in Form mikroskopischer, eigenthümlich geschichteter Körnchen vor, die unter dem Einflusse des Lichtes und der Kohlensäure der Luft in den Chlorophyllkörnern der Pflanzen gebildet werden. Das Stärkemehl lagert sich entweder in den Wurzeln oder Knollen ab (Marantastärke oder Arrow-root, Kartoffelstärke), im Innern des Stammes (Sago), oder in den Früchten und Samen (Weizenstärke, Mais-, Reisstärke u. s. w.).

Das Deutsche Arzneibuch lässt als Stärkemehlart die

Weizenstärke, Amylum Tritici, verwenden. Diese Stärke wird entweder aus dem Mehl oder den ganzen Körnern des Weizens mit Wasser ausgewaschen. In letzterem Falle werden die Körner mit Wasser eingeweicht, sodann zwischen Walzen zerquetscht und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben. Man überlässt der Ruhe, bis das Wasser einen säuerlichen Geschmack angenommen hat (der Kleber wird auf diese Weise durch Gährung zerstört), knetet und wäscht in Haarsieben aus. Aus dem abfliessenden „Stärkewasser" setzt sich dann das Stärkemehl (Satzmehl) ab und wird durch öfteres Aufrühren mit neuen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, d. h. von löslichen Körpern gereinigt.

Die Weizenstärke bildet ein weisses, sehr feines Pulver, unter Wasser bei 150facher Vergrösserung betrachtet, annähernd kreisrunde Körner, die einen von sehr geringem, die anderen, weniger zahlreichen von sehr viel grösserem Durchmesser. Mittlere Körner finden sich seltener. Lässt man Weingeist dazu treten, so zeigt sich, dass die grossen Körner linsenförmig oder planconvex sind.

Die **Kartoffelstärke** besteht aus mehr eiförmigen, geschichteten Körnchen mit excentrischem Kerne (s. Fig. 69 und 70).

Stärkemehl hat die Eigenschaft, mit Wasser über 55° aufzuquellen und Kleister zu bilden. Hierbei wird die Schichtung der Körner undeutlich, die Hülle zersprengt, und das Innere tritt heraus.

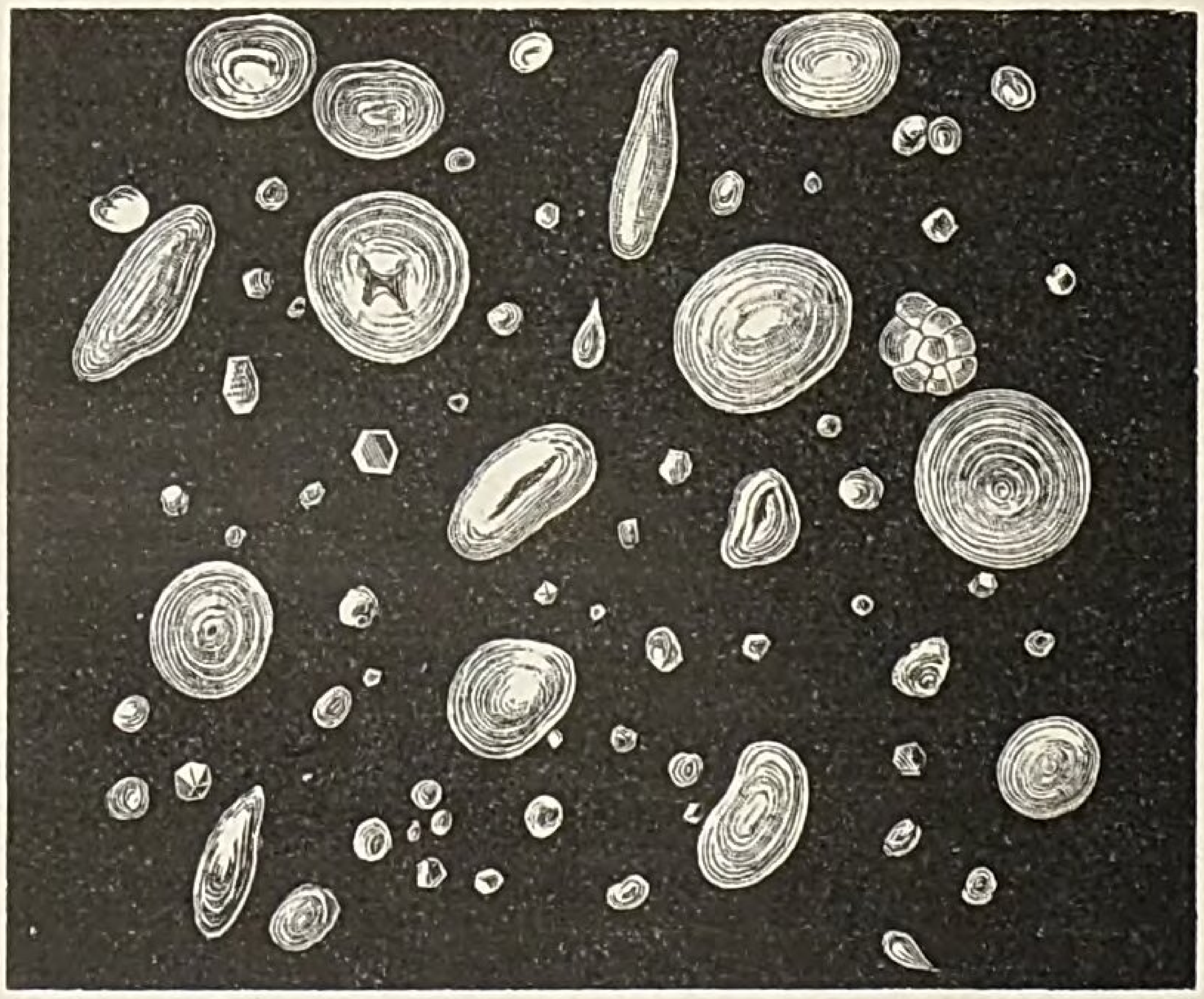


Fig. 69. Weizenstärke. 300mal vergr. (nach Moeller).

Weizenstärke quillt bei 50° mit Wasser auf und „verkleistert" bei 65°, Roggenstärke bereits bei 62,5°. Kocht man Stärkekleister längere Zeit, so verliert er die schleimige Beschaffenheit: es bildet sich lösliche Stärke (Amylogen). Durch Jod wird Stärkekleister oder Stärkelösung unter Bildung von Jodstärke tiefblau gefärbt.

Wird Stärkemehl mit verdünnten Säuren oder Malzaufguss erwärmt, so bildet sich ein isomerer, klar löslicher, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkender und deshalb Dextrin genannter Körper. Auch beim Erhitzen der trockenen Stärke auf 200° entsteht Dextrin, und erklärt sich so das Vorkommen desselben in Brot und anderen Backwaaren.

Das **Dextrin** oder Stärkegummi bildet eine mehr oder weniger gelblich gefärbte, gummiartige Masse, die sich in Wasser klar löst

und daraus auf Zusatz von Weingeist flockig gefällt wird. Eine reine **Dextrinlösung** wird durch Jod nicht gebläut, alkalische Kupferoxydlösung (Fehling'sche Lösung) durch Dextrin in der Kälte nicht reducirt, wohl aber in der Wärme, da in Folge der Einwirkung des freien Alkalis auf Dextrin letzteres in Glukose übergeht.

Das Dextrin dient vielfach als Klebmittel.

Die **Gummiarten** werden in eigentliche Gummiarten (welche in Wasser leicht löslich sind) und in Pflanzenschleime (welche in Wasser zu Gallerten aufquellen) eingetheilt.

Zu den eigentlichen Gummiarten gehört das arabische Gummi, Gummi arabicum, das im Wesentlichen aus dem Calciumsalz der



Fig. 70. Kartoffelstärke. 300 mal vergr. (nach Moeller).

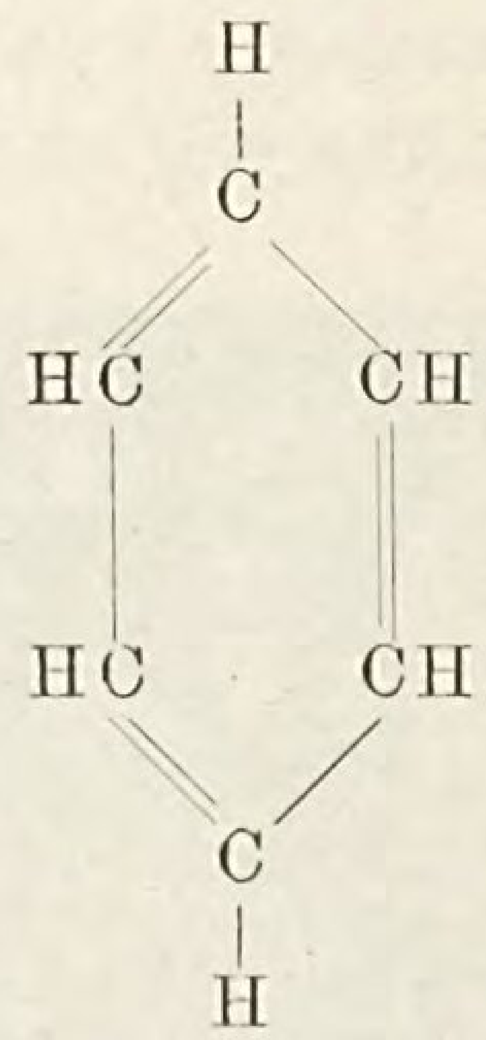
der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechenden Arabinsäure, Gummisäure oder dem Arabin besteht. Gummi arabicum bildet farblose oder gelbliche, durchsichtige, rundliche Massen mit muschligem, glasglänzendem Bruche, welche von Wasser zu einer dicken, klebrigen Flüssigkeit (Mucilago Gummi arabici) gelöst werden und in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Das Kirschgummi und Traganthgummi stehen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung dem Gummi arabicum nahe. Das letztere vermittelt den Uebergang zu den Pflanzenschleimen, die sich in zahlreichen Pflanzen (im Leinsamen, Flohsamen, in den Quittenkernen, in der Althäawurzel, in den Knollen von Orchisarten [Salep], in Lichen Carrageen u. s. w.) finden und mit Wasser gallertartige Flüssigkeiten bilden.

B. Aromatische Reihe.

Abkömmlinge des Benzols.

Die der aromatischen Reihe angehörenden Verbindungen lassen sich von dem Benzol ableiten, einem Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6. Die Konstitution dieses Körpers hat A. Kekulé zuerst als eine ringförmige bezeichnet und als passendsten Ausdruck für denselben folgendes Bild angenommen:



Durch Ersatz von Wasserstoffatomen in diesem „Benzolkern" durch Alkylgruppen, Hydroxyle, Carboxyle u. s. w. werden die verschiedenen Abkömmlinge des Benzols: aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole, aromatische Säuren u. s. w. gebildet.

I. Kohlenwasserstoffe.

Bei den Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen der Fettreihe haben wir des öfteren homologe Reihen kennen gelernt, deren aufeinander folgende Glieder sich durch die Differenz CH_2 unterschieden. Auch in der aromatischen Reihe sind solche homologe Verbindungen bekannt, und zwar in erweitertem Maassstabe. Während nämlich einerseits Reste der Fettreihe (z. B. Methyl) substituirend für Wasserstoffatome des Benzolkerns eintreten können und sog. aliphatische*) Homologe bilden, giebt es andrerseits auch Kohlenwasserstoffe, die sich in der Weise vom Benzol ableiten, dass aromatische Reste an den Benzolkern gekettet werden. Man nennt diese Körper aromatische Homologe. Sie lassen sich zu einer Reihe zusammenstellen, deren benachbarte Glieder durch die Differenz C_4H_2 unterschieden sind.

*) Abgeleitet von ἀλίφα (alipha), Fett.

Aliphatische Homologe des Benzols: (Differenz CH_2)

$C_6H_5 . CH_3$ Monomethylbenzol (Toluol).

$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzol (Xylol).

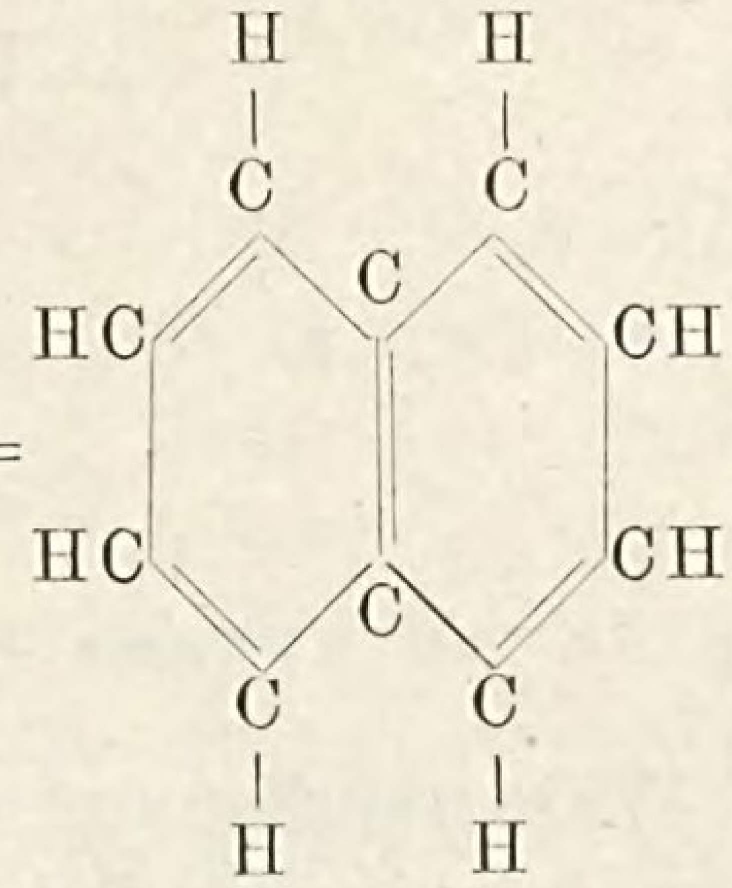
$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzol.

$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethylbenzol.

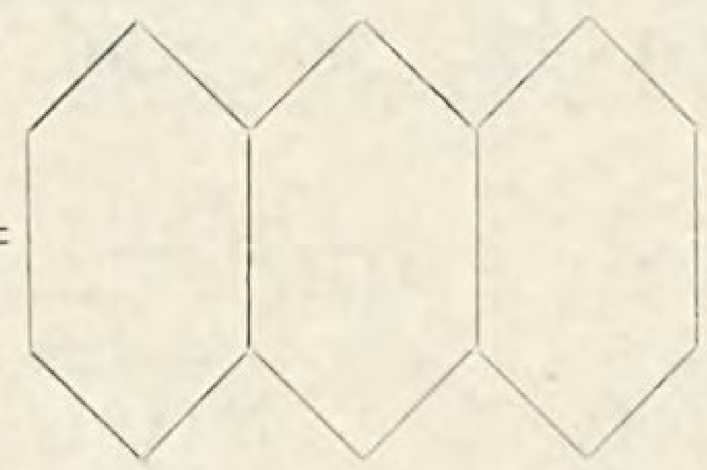
$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol.

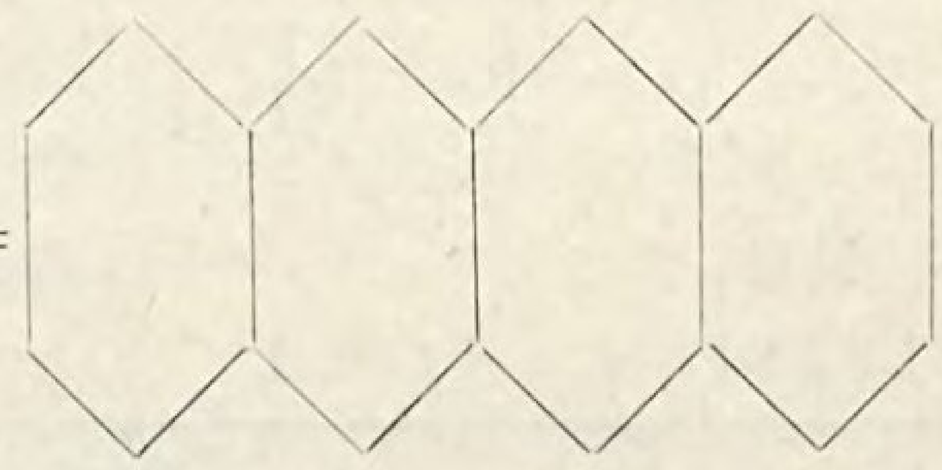
$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol.

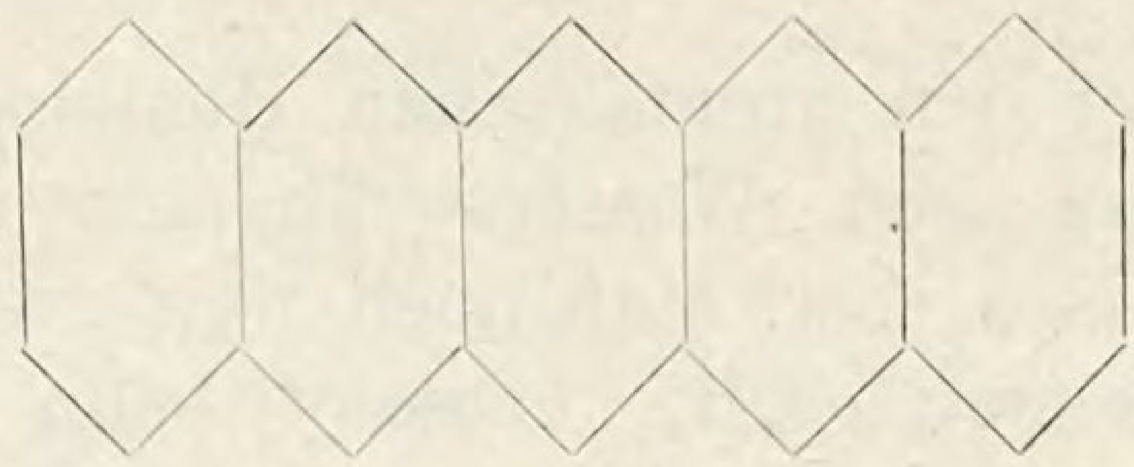
Aromatische Homologe des Benzols: (Differenz C_4H_2)

$C_{10}H_8 =$ 

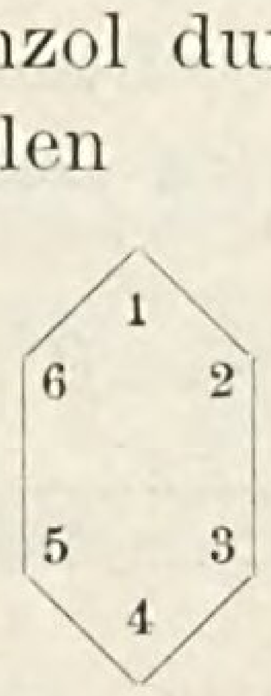
Naphtalin

$C_{14}H_{10} =$  Phenanthren (Anthracen).

$C_{18}H_{12} =$  Chrysen.

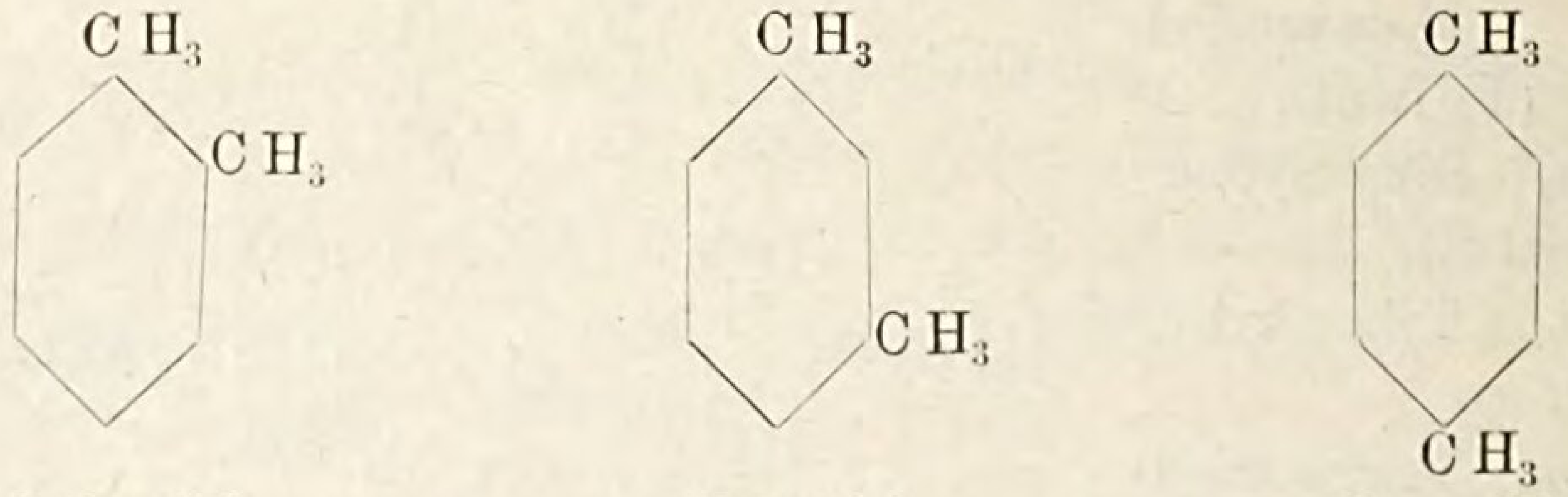
$C_{22}H_{14} =$  Picen.

Werden zwei oder mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen ersetzt, so können mehrere isomere Verbindungen (Stellungsisomere) gebildet werden (S. 265). Drückt man das Benzol durch ein Sechseck aus und bezeichnet die Ecken durch Zahlen



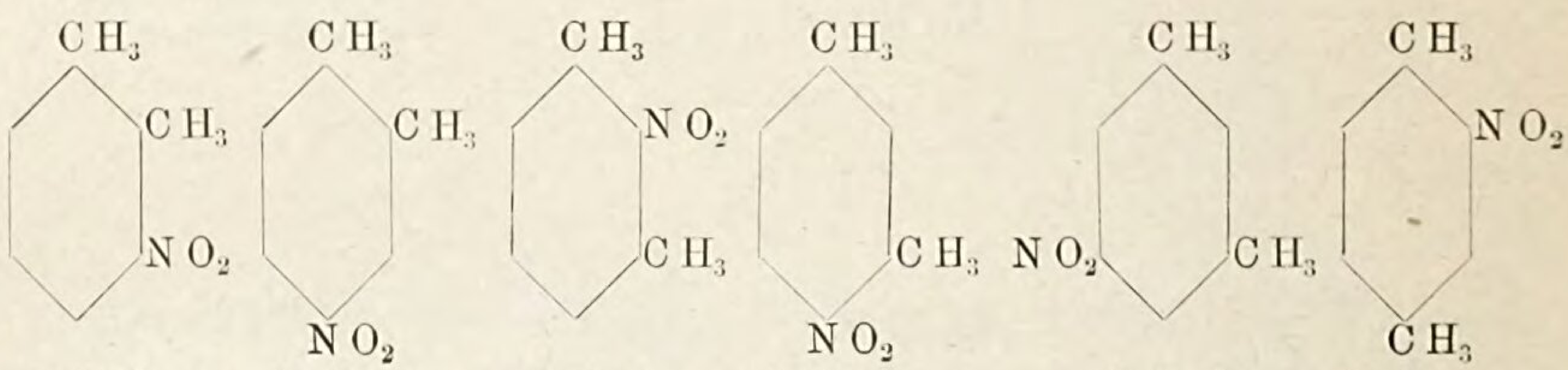
so sind z. B. beim Eintritt von zwei Methylgruppen in das Benzol (Dimethylbenzol oder Xylol) **drei** Stellungsisomere, nämlich 1 : 2 — 1 : 3 — 1 : 4, möglich und bekannt.

Die benachbart substituirten Verbindungen 1:2 (oder 1:6) heissen **Ortho-**, die in den Stellungen 1:3 (oder 1:5) heissen **Meta-**, und 1:4 substituirte heissen **Paraverbindungen**:



Orthoxylol Metaxylol Paraxylol.

Werden drei Wasserstoffatome des Benzols substituirt und zwar so, dass zwei der substituirenden Gruppen einander gleich, die dritte verschieden ist, so sind folgende 6 Stellungsisomere möglich:



1:2:3 1:2:4 1:3:2 1:3:4 1:3:5 1:4:2

Nitroxylole.

Bei den aromatischen Homologen ist die Zahl der durch Substitution von Wasserstoffatomen des Naphtalin-, Phenantrenkernes u. s. w. eine noch weit grössere.

Benzol, C_6H_6, entsteht beim Durchleiten von Acetylen durch glühende eiserne Röhren (s. S. 259) und wird bei der fraktionirten Destillation des Steinkohlentheers gewonnen. Es ist neben seinen aliphatischen Homologen, dem Toluol und Xylol, in dem bis 180° übergehenden Antheile, dem Leichtöle, enthalten.

Auch beim Erhitzen von benzoësaurem Natrium mit Natriumhydroxyd (oder Natronkalk) wird Benzol gebildet:

$$\underbrace{C_6H_5 . C{=O \atop -O\,Na}}_{\text{Natriumbenzoat}} + \underbrace{Na\,O\,H}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{C_6H_6}_{\text{Benzol}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat}}$$

Das Benzol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 80,5° siedende und bei 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit, welche angezündet mit leuchtender und russender Flamme brennt. Das Toluol, welches auch bei der Destillation von Tolubalsam entsteht

und daher seinen Namen trägt, siedet bei 111°, während die Siedepunkte der verschiedenen Xylole (Ortho-, Meta- und Paraxylol) zwischen 136° und 143° liegen.

Das Benzol dient besonders zur Darstellung von Nitrobenzol und Amidobenzol oder Anilin.

Lässt man auf Benzol Chlor oder Brom einwirken, so treten dieselben wasserstoffersetzend in das Molekül mit Leichtigkeit ein. Die Jodabkömmlinge lassen sich nur auf Umwegen darstellen. Wirken Chlor oder Brom auf Toluol ein, so kann ein Wasserstoffersatz entweder im Benzolkern oder in der Seitenkette (Methyl) geschehen. Letzterer Fall tritt ein, wenn man Toluol mit den genannten Halogenen in der Wärme behandelt; in der Kälte findet eine Substituirung in dem Benzolkern statt. So werden je nach der Dauer der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol nacheinander:

$$\underbrace{C_6H_5CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid}} \qquad \underbrace{C_6H_5CHCl_2}_{\text{Benzalchlorid}} \qquad \underbrace{C_6H_5CCl_3}_{\text{Benzotrichlorid}}$$

gebildet. Diese Körper sind durch ihr verschiedenes Verhalten gegen heisses Wasser gekennzeichnet, indem der Monochlorkörper hierbei Benzylalkohol, das Benzalchlorid Benzaldehyd und das Benzotrichlorid Benzoësäure liefert:

a) $$\underbrace{C_6H_5CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid}} + \underbrace{HOH}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_5CH_2.OH}_{\text{Benzylalkohol}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}}$$

b) $$\underbrace{C_6H_5CHCl_2}_{\text{Benzalchlorid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_5C\begin{matrix}=O\\-H\end{matrix}}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}}$$

c) $$\underbrace{C_6H_5CCl_3}_{\text{Benzotrichlorid}} + \underbrace{\begin{matrix}H & OH\\H & OH\\H & OH\end{matrix}}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_5C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix}}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{3HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Lässt man auf Benzol rauchende Salpetersäure oder besser ein Gemisch von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure (letztere befördert die Wasserabspaltung) einwirken, so wird zunächst ein Wasserstoffatom des Benzols durch die Nitrogruppe ersetzt, das Benzol wird „nitrirt“:

$$\underbrace{C_6H_5H}_{\text{Benzol}} + \underbrace{N\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix}}_{\text{Salpetersäure}} = \underbrace{C_6H_5NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man wäscht nach beendigter Nitrirung*) mit Wasser, entwässert das Nitrobenzol und reinigt es durch fraktionirte Destillation von in kleiner Menge mitentstandenem Dinitrobenzol.

Das **Nitrobenzol** ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Mirbanöl, Essence de Mirban, zu Parfümeriezwecken (besonders als Zusatz zu Seifen) Verwendung findet.

Unterwirft man Nitrobenzol der reducirenden Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi (z. B. durch Behandeln mit Zinn oder Eisen und Salzsäure), so wird die Nitrogruppe in eine Amidogruppe umgewandelt und Amidobenzol oder **Anilin** gebildet:

$$\underbrace{C_6H_5.NO_2}_{\text{Nitrobenzol}} + \underbrace{6H}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{C_6H_5.NH_2}_{\text{Anilin}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Das Anilin bindet sich an die Salzsäure, und das chlorwasserstoffsaure Anilin bildet mit dem Zinnchlorür ein Zinndoppelsalz, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Nach Abfiltriren des Schwefelzinns wird aus dem Filtrat durch Hinzufügen von Kalkhydrat das Anilin in Freiheit gesetzt und mittelst gespannter Wasserdämpfe abdestillirt.

Reines **Anilin** ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 184,5°, welche sich an der Luft und dem Licht schnell dunkel färbt. Chlorkalklösung färbt es purpurviolett, nach und nach schmutzig roth. Auch andere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. rufen blaue bis rothe Färbungen hervor. Durch die wässerige Lösung der Anilinsalze wird Holzstoff (Fichtenholz, Hollundermark) gelb gefärbt. Diese Reaktion kann daher zum Nachweis von Holzfaser in Papier benutzt werden.

Das Anilin dient neben den Toluidinen zur Herstellung von Anilinfarbstoffen. Unter Toluidinen werden die durch Reduktion der Nitrotoluole erhaltenen Verbindungen

$$\underbrace{C_6H_4 < {CH_3\,(1) \atop NH_2\,(2)}}_{\text{Orthotoluidin}} \qquad \underbrace{C_6H_4 < {CH_3\,(1) \atop NH_2\,(3)}}_{\text{Metatoluidin}} \qquad \underbrace{C_6H_4 < {CH_3\,(1) \atop NH_2\,(4)}}_{\text{Paratoluidin}}$$

verstanden.

Lässt man auf ein Gemisch von Anilin und Ortho- oder Paratoluidin (man nennt dieses Gemisch Anilinöl) oxydirende Mittel, wie Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Arsensäure u. s. w., einwirken,

*) Die Nitrirung verläuft thatsächlich etwas anders, als in der Gleichung ausgedrückt ist, da ein Theil der Salpetersäure hierbei in Untersalpetersäure und Sauerstoff zerfällt.

so entstehen Verbindungen, die Rosanilin, $C_{20}H_{19}N_3$, bez. Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, genannt werden. Die salzsauren Salze dieser Rosaniline (im Handel befinden sich meist Gemische derselben) bilden den als Anilinroth oder Fuchsin bekannten Anilinfarbstoff. Auch andere Anilinfarbstoffe leiten sich von den Rosanilinen ab.

Medicinische Verwendung findet ein Acetylabkömmling des Anilins, das **Acetanilid** oder Antifebrin, $C_6H_5NH.COCH_3$.

Zur Darstellung desselben kocht man gleiche Theile Anilin und Eisessig so lange am Rückflusskühler, bis eine herausgenommene Probe, in verdünnte Natronlauge eingetragen, fest wird, und reinigt das entstandene Acetanilid durch Destillation. Es siedet bei 295°.

Das Anilin verbindet sich unter Wasserabspaltung mit der Essigsäure:

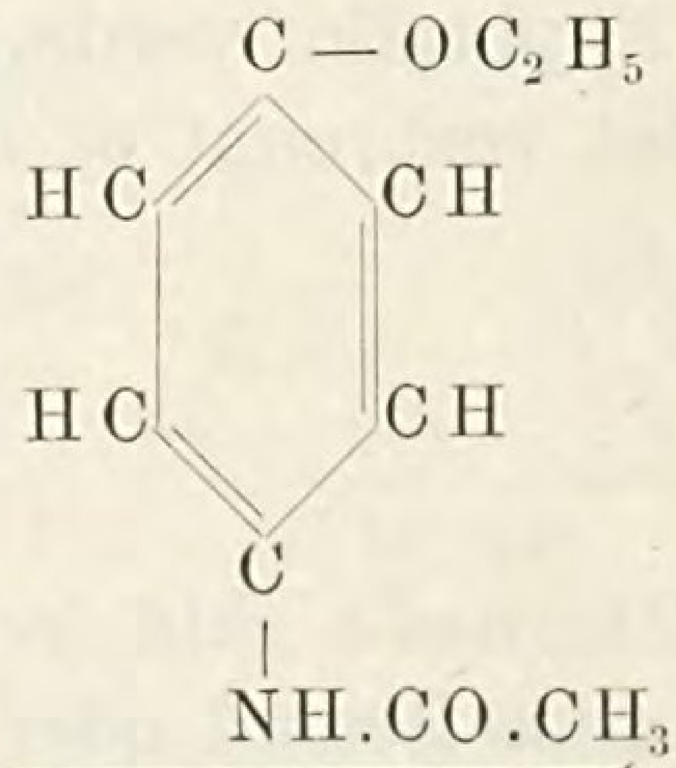
$$\underbrace{C_6H_5N<{H \atop H}}_{\text{Anilin}} + \underbrace{{O \atop HO}>C.CH_3}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{C_6H_5N<{H \atop CO.CH_3}}_{\text{Acetanilid}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet das Acetanilid farblose, glänzende Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 114°. Sie lösen sich in 194 Th. kalten und etwa 18 Th. siedenden Wassers, sowie in 3,5 Th. Weingeist. In Aether und Chloroform sind sie leicht löslich. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe; auf Zusatz einiger Tropfen Chloroform und erneutes Erhitzen tritt der widerliche Isonitrilgeruch auf (S. 354).

In naher Beziehung zum Acetanilid steht das gleichfalls medicinisch verwendete **p-Acetphenetidin** oder **Phenacetin.** Dasselbe kann aufgefasst werden als ein Acetanilid, in welchem 1 Wasserstoffatom des Benzolkernes in Parastellung zur Amidogruppe durch eine Oxäthylgruppe ersetzt ist:

$$C_6H_4<{O\,C_2H_5 \atop NH.CO.CH_3}$$

oder



Phenacetin.

Man stellt diesen Körper dar, indem man auf Paranitrophenolnatrium Aethylbromid einwirken, den entstandenen Aethyläther des p-Nitrophenols (p-Nitrophenetol) mit Wasserstoff in statu nascendi

reducirt und das gebildete p-Phenetidin mit Essigsäure kocht (acetylirt):

a) $\underbrace{C_6H_4<^{ONa}_{NO_2}}_{\text{p-Nitrophenolnatrium}} + \underbrace{BrC_2H_5}_{\text{Aethylbromid}} = \underbrace{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NO_2}}_{\text{p-Nitrophenetol}} + \underbrace{NaBr}_{\text{Natriumbromid}}$

b) $\underbrace{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NO_2}}_{\text{p-Nitrophenetol}} + \underbrace{6H}_{\text{Wasserstoff}} = \underbrace{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2}}_{\text{p-Phenetidin}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}}$

c) $\underbrace{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH_2}}_{\text{p-Phenetidin}} + \underbrace{CH_3.COOH}_{\text{Essigsäure}} = \underbrace{C_6H_4<^{OC_2H_5}_{NH.CO.CH_3}}_{\text{Phenacetin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$

Das Phenacetin krystallisirt aus Wasser in farblosen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 135°. Sie geben mit 1400 Th. kalten und mit 70 Th. siedenden Wassers, sowie mit etwa 16 Th. Weingeist neutral reagirende Lösungen.

Von den aromatischen Homologen des Benzols ist das

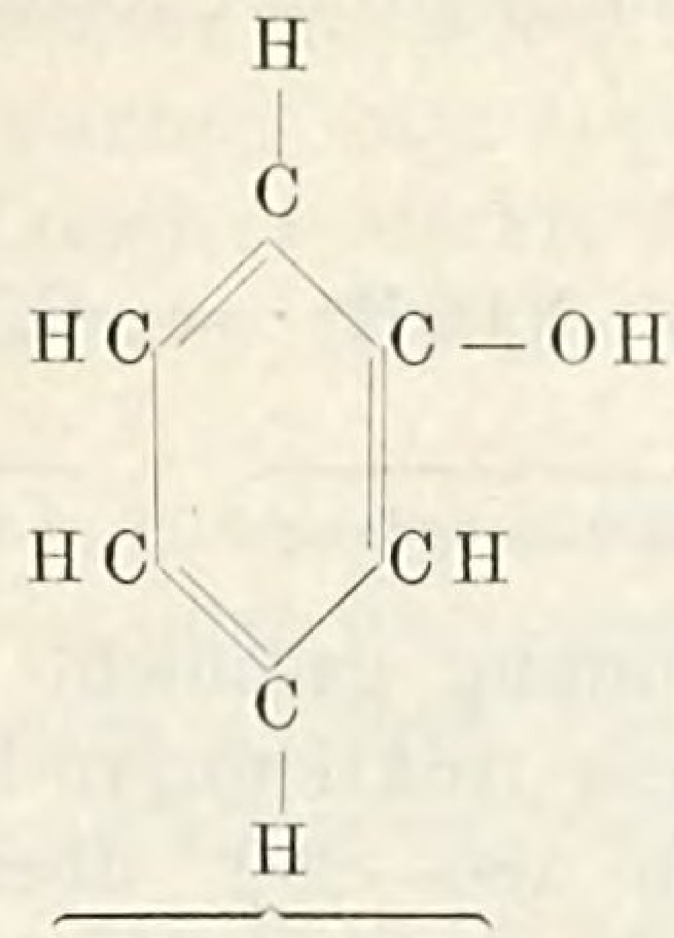
Naphtalin, $C_{10}H_8$, pharmaceutisch wichtig. Es wird aus den zwischen 180° und 250° übergehenden Antheilen des Steinkohlentheers, dem sogenannten Schweröl, gewonnen. Es scheidet sich daraus krystallinisch ab und wird nach dem Abpressen durch Sublimation und für den pharmaceutischen Gebrauch durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Naphtalin krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern, die gegen 80° schmelzen und bei 218° sieden. Es besitzt einen eigenartigen Theergeruch und brennenden Geschmack. In Wasser löst es sich nicht, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Naphtalin verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; angezündet verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme.

II. Phenole.

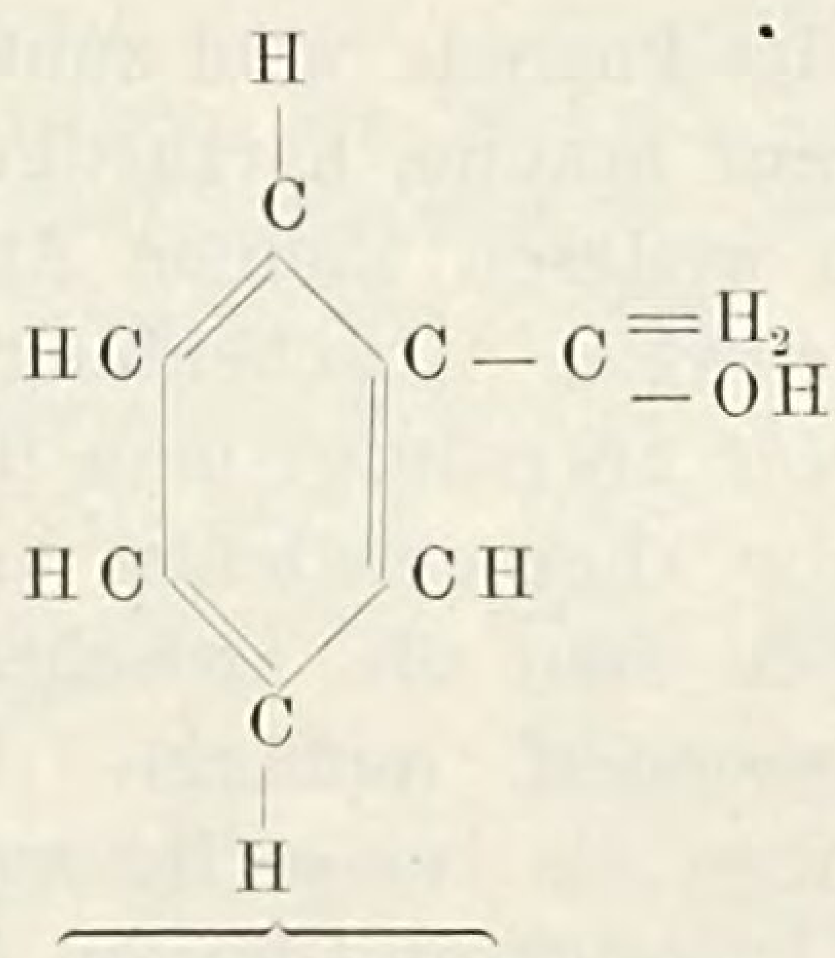
Die Phenole sind aromatische Hydroxylverbindungen, welche sich von dem Benzol oder seinen Homologen in der Weise ableiten, dass am Kern befindliche Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt sind.

Das einfachste Phenol ist die kurzweg als Phenol, Benzophenol oder Carbolsäure bezeichnete Verbindung, ein Benzol, in welchem 1 Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt ist:



Phenol.

Unter „aromatischen Alkoholen" werden diejenigen Benzolabkömmlinge verstanden, welche in den Seitenketten alkoholische Hydroxylgruppen enthalten:



Benzylalkohol.

Die Phenole werden, wie in der Fettreihe die Alkohole, nach der Anzahl der an Kernkohlenstoffatome gebundenen Hydroxylgruppen in ein- und mehrsäurige (ein- und mehratomige) unterschieden.

Zu den **einsäurigen Phenolen** gehören:

Phenol	Kresole	Xylenole	Thymol.	
$C_6H_5.OH$	$C_6H_4 \begin{matrix} -CH_3 \\ -OH \end{matrix}$	$C_6H_3 \begin{matrix} -(CH_3)_2 \\ -OH \end{matrix}$	$C_6H_3 \begin{matrix} -CH_3 \\ -C_3H_7 \\ -OH \end{matrix}$	u. s. w.

Phenol, Benzophenol, Carbolsäure, Acidum carbolicum s. phenylicum, $C_6H_5.OH$, findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen, in geringer Menge auch in denjenigen der Braunkohlen und des Holzes. Die Carbolsäure entsteht bei der Fäulniss der Eiweissstoffe, bei der Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon und kann auch durch

Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten werden:

$$\underbrace{C_6H_5-S\begin{matrix}=O\\=O\\-OH\end{matrix}}_{\text{Benzolsulfonsäure}} + \underbrace{NaOH}_{\text{Natriumhydroxyd}} = \underbrace{C_6H_5.OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{S\begin{matrix}=O\\-ONa\\-OH\end{matrix}}_{\text{Saures Natriumsulfit.}}$$

Die praktische Gewinnung geschieht aus dem Steinkohlentheer, indem man denselben einer fraktionirten Destillation unterwirft Das Schweröl (die zwischen 180—250° übergehenden Antheile) wird mit Natronlauge behandelt, worin sich die Carbolsäure und andere in kleiner Menge vorhandene Phenole, besonders Kresole und Xylenole, lösen, während Kohlenwasserstoffe und andere Fremdkörper beim Verdünnen der Natronlösung mit Wasser sich als Oelschicht absondern.

Die Natronlösung der Phenole wird zunächst mit wenig Schwefelsäure angesäuert, worauf braune, harzartige Körper gefällt werden, und sodann mit einem weiteren kleinen Antheil Schwefelsäure versetzt, welcher die theilweise Abscheidung der Kresole, Xylenole u. s. w. bewirkt. Hierauf übersättigt man die Lösung mit Schwefelsäure und unterwirft die abgeschiedenen und entwässerten Phenole der Rektifikation, indem man die zwischen 180° und 190° übergehenden Antheile gesondert auffängt. Bei einer wiederholten Destillation sammelt man als reines Benzophenol die zwischen 182 und 183° destillirende Flüssigkeit, die an einem kühlen Orte rasch zu Krystallen erstarrt.

Das Phenol krystallisirt in farblosen Nadeln, die in völlig wasserfreiem Zustande zwischen 41 und 42° schmelzen und zwischen 182 und 183° sieden. Es löst sich in 14 Th. Wasser von 15° zu einer farblosen, Lackmusfarbstoff nicht verändernden Flüssigkeit. In Alkohol, Aether, Chloroform und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Mit letzteren sowie mit anderen Basen geht es feste Verbindungen ein, die sog. Phenolate (Natriumphenolat, $C_6H_5.ONa$, Quecksilberphenolat, $(C_6H_5O)_2Hg$ u. s. w.). Die Phenolate sind leicht zersetzbare Verbindungen, welche schon von der Kohlensäure wieder gespalten werden:

$$\underbrace{2C_6H_5.ONa}_{\text{Natriumphenolat}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2C_6H_5.OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{Natriumcarbonat.}}$$

Das Phenol wirkt stark ätzend und ruft auf der Haut weisse Flecken hervor. In 2- bis 5procentiger wässeriger Lösung dient es als Antisepticum zu Verbandzwecken bei der Wundbehandlung. Um

das Phenol besser dispensiren zu können, schreibt das Deutsche Arzneibuch ein Acidum carbolicum liquefactum vor, welches durch Lösen von 1 Th. Wasser in 10 Th. Phenol bereitet wird und ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibendes, klares Gemisch darstellt.

Die sog. rohe Carbolsäure des Handels, Acidum carbolicum crudum, enthält kein oder nur Spuren Benzophenol und besteht aus wechselnden Mengen anderer Phenole (besonders der bei der Carbolsäuregewinnung abfallenden Kresole) und Kohlenwasserstoffen. Letztere sind für Desinfektionszwecke werthlos. Der Werth der verschiedenen Handelssorten „roher Carbolsäure" wird je nach ihrem Gehalt an Kresolen bemessen und die Präparate als 100-, 80-, 50—60-, 20procentig u. s. w. bezeichnet.

Die „rohe Carbolsäure" oder die Roh-Kresole finden in mannigfachen Zubereitungen unter verschiedenen Namen Verwendung zu Desinfektionszwecken. So ist Creolin eine Kresolschwefelsäure, in welcher Theerkohlenwasserstoffe gelöst sind, Lysol eine durch Seife hergestellte Lösung der Kresole, Solutol eine Lösung von Kresolnatrium in überschüssigem Kresol u. s. w.

Phenolsulfonsäure, $C_6H_5.SO_3H$. Lässt man auf Phenol conc. Schwefelsäure einwirken, so wird unter Abspaltung von Wasser Phenolsulfonsäure gebildet:

$$\underbrace{C_6H_4 < {OH \atop H}}_{\text{Phenol}} + \underbrace{HO - S{= O \atop {= O \atop - OH}}}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{C_6H_4 < {OH \atop SO_3H}}_{\text{Phenolsulfonsäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Bei gewöhnlicher Wärme entsteht hierbei die Orthophenolsulfonsäure, beim Erwärmen auf gegen 90^0 die Paraphenolsulfonsäure. Man sättigt mit Kalkmilch*), wobei die nicht in Verbindung getretene Schwefelsäure als Calciumsulfat abgeschieden wird, während paraphenolsulfonsaures Calcium in Lösung bleibt. Zur Darstellung des medicinisch verwendeten

Zincum sulfocarbolicum, paraphenolsulfonsaures Zink, $[C_6H_4(OH)SO_3]_2Zn + 8H_2O$, wird das auf obige Weise zu erhaltende Calciumsalz der Paraphenolsulfonsäure mit der berechneten Menge Zinksulfat versetzt und die vom abgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft.

Das Zinksalz krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen oder

*) Man kann an Stelle der Kalkmilch auch Baryumcarbonat verwenden, wodurch vermieden wird, dass Calciumsalz dem Präparat beigemengt bleibt.

Tafeln, welche von 2 Th. Wasser und von 2 Th. Alkohol gelöst werden.

Ein **Aluminium sulfocarbolicum** oder paraphenolsulfonsaures Aluminium ist unter dem Namen Sozal gleichfalls als Antisepticum in Gebrauch gezogen.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, Acidum picronitricum, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol findet je nach der Dauer der Einwirkung, der Höhe der hierbei obwaltenden Temperatur und der Stärke der Salpetersäure eine verschieden verlaufende Nitrirung statt.

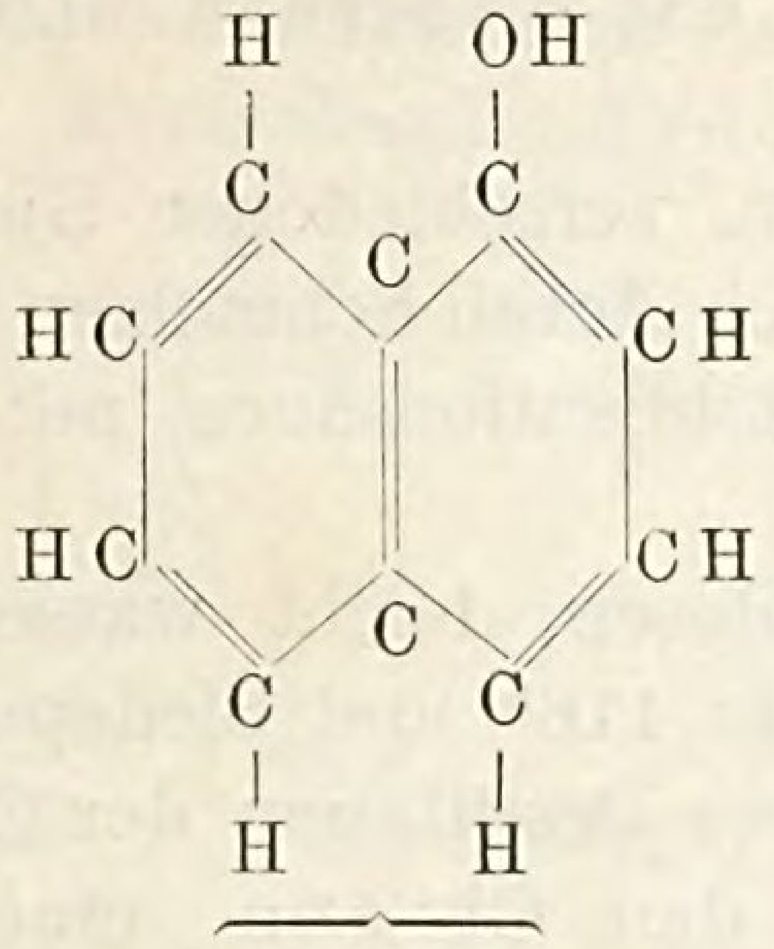
Zur Darstellung des oben genannten Trinitrophenols mischt man gleiche Gewichtstheile Phenol und concentrirter Schwefelsäure und fügt nach vollendeter Bildung der Phenolsulfonsäure nach und nach so lange Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 hinzu, als sich noch Dämpfe von Untersalpetersäure entwickeln. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Pikrinsäure bildet glänzende, gelbliche Blättchen oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur von 86 Th. Wasser zu einer stark gelb gefärbten Flüssigkeit gelöst werden. Die Pikrinsäure dient zu Färbezwecken und zur Herstellung von Sprengstoffen.

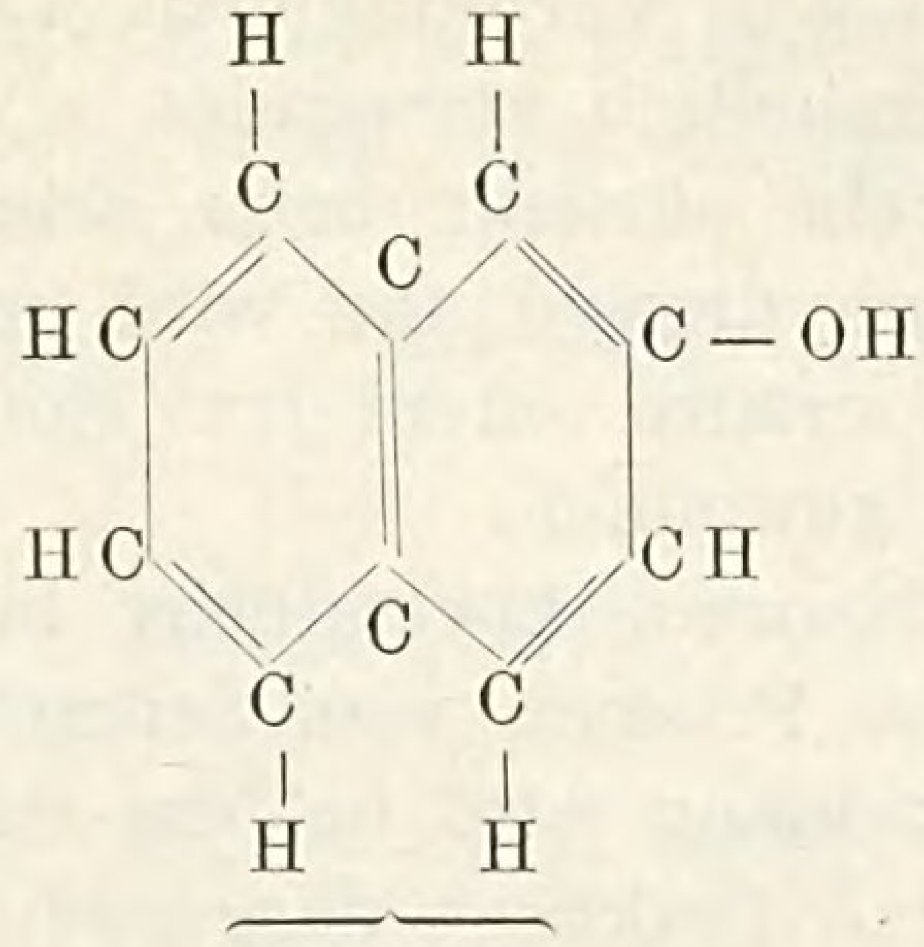
Thymol, Methylpropylphenol, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ C_3H_7 & (4)\\ OH & (3)\end{cases}$, findet sich in verschiedenen ätherischen Oelen, so im Thymianöl (von Thymus vulgaris), im Monardaöl (von Monarda punctata), im Ajowanöl (von Ptychotis Ajowan) u. s. w. und wird daraus durch Behandeln mit Natronlauge und Abscheidung des in derselben gelösten Phenols mit Salzsäure gewonnen. Das Thymol bildet farblose, hexagonale Krystalle vom Schmelzpunkt 50° bis 51°. Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch.

Den einsäurigen Phenolen wird ferner ein Abkömmling des Naphtalins beigezählt, das

Naphtol, $C_{10}H_7.OH$. Man unterscheidet je nach der Stellung der Hydroxylgruppe zwischen α- und β-Naphtol. Diese Unterschiede lassen sich an den Strukturformeln beider Körper, wie folgt, kenntlich machen:



α-Naphtol



β-Naphtol.

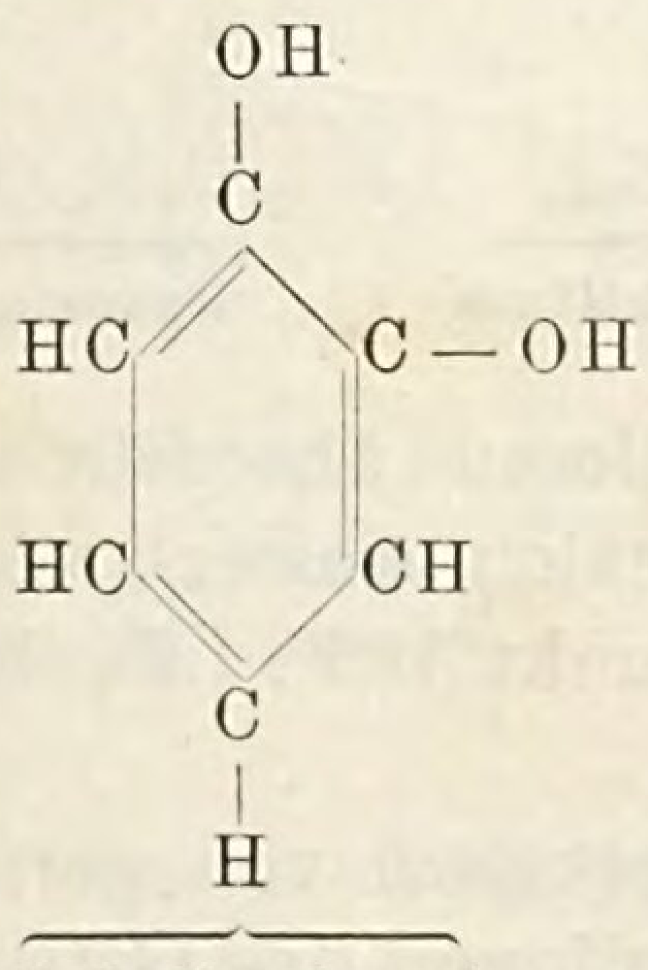
Von beiden Körpern wird das β-Naphtol medicinisch benutzt. Erhitzt man Naphtalin und conc. Schwefelsäure zu gleichen Theilen mehrere Stunden lang unter häufigerem Umrühren auf 200°, so wird zum grössten Theil β-Naphtalinmonosulfosäure gebildet, welche beim Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydroxyd β-Naphtol liefert:

$$\underbrace{C_{10}H_7.SO_3H}_{\beta\text{-Naphtolmonosulfosäure}} + \underbrace{KOH}_{\text{Kaliumhydroxyd}} = \underbrace{C_{10}H_7.OH}_{\beta\text{-Naphtol}} + \underbrace{KHSO_3}_{\text{Saures Kaliumsulfit.}}$$

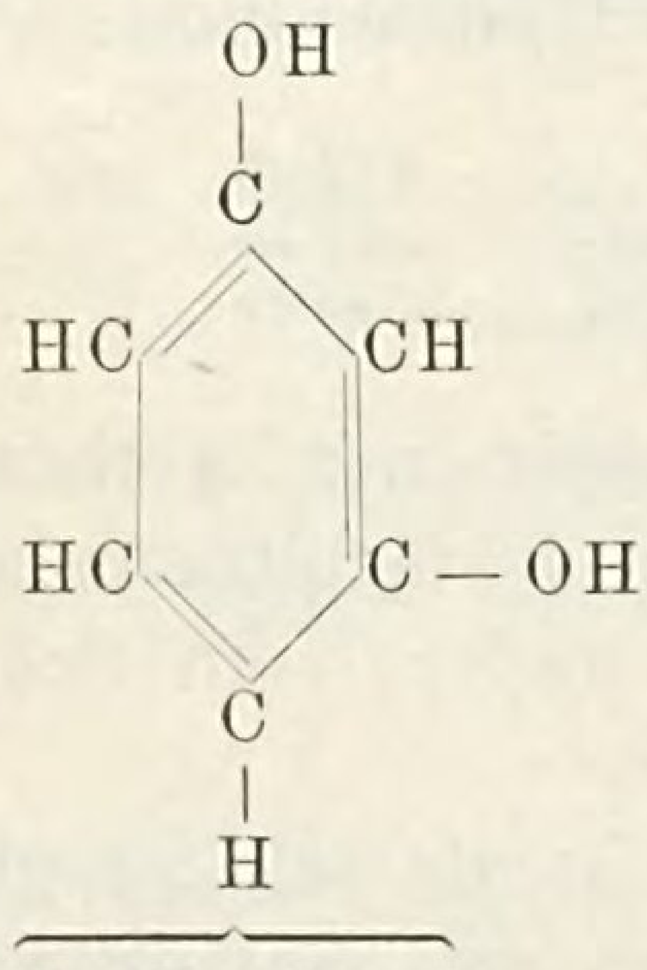
Das β-Naphtol bildet farblose, glänzende Krystallblättchen von schwach phenolartigem Geruch und brennend scharfem Geschmack. Es schmilzt bei 122° und siedet bei 286°. Es giebt mit 1000 Th. kalten und 75 Th. siedenden Wassers Lösungen, welche Lackmuspapier nicht verändern. In Weingeist, Aether, Chloroform, Kali- und Natronlauge ist es leicht löslich.

Zu den **zweisäurigen Phenolen** gehören

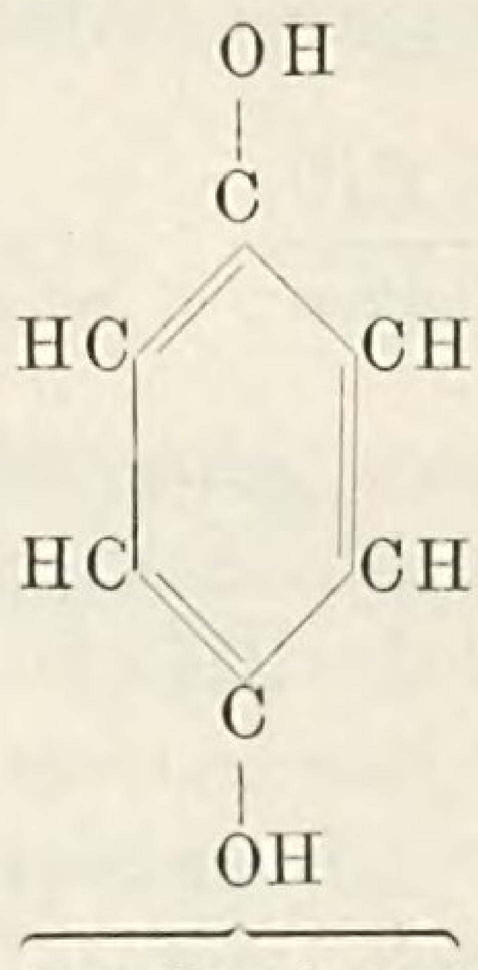
Brenzcatechin, Resorcin und Hydrochinon, welche je nach der Stellung ihrer Hydroxylgruppen zu einander unterschieden sind:



Orthodioxybenzol (Brenzcatechin)



Metadioxybenzol (Resorcin)



Paradioxybenzol (Hydrochinon).

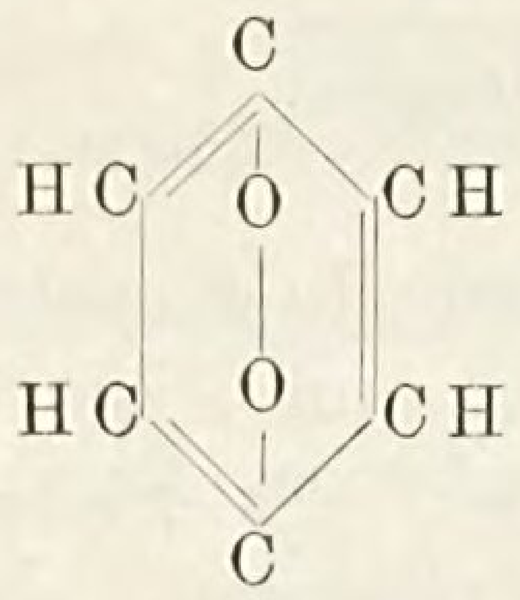
Von diesen Verbindungen werden das Resorcin und Hydrochinon arzneilich verwendet.

Resorcin entsteht beim Schmelzen verschiedener Gummiharze mit Kaliumhydroxyd und wird praktisch durch Schmelzen der Metaphenolsulfonsäure oder der Metabenzoldisulfonsäure mit Kaliumhydroxyd gewonnen.

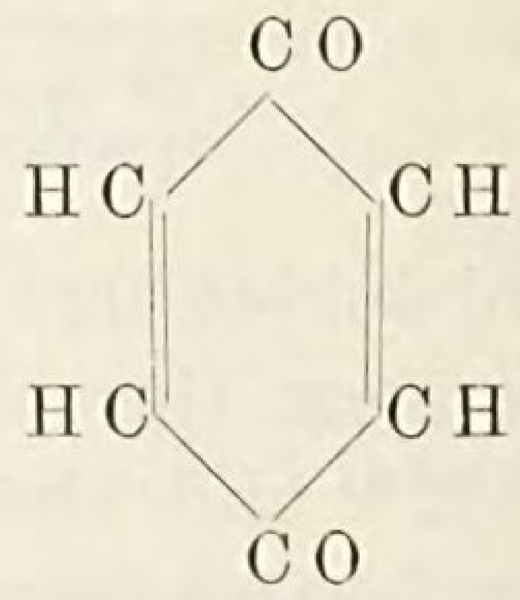
Das Resorcin krystallisirt in farblosen, leicht wasserlöslichen Tafeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 118° und Siedepunkt 276°.

Hydrochinon wird bei der trockenen Destillation der Chinasäure gebildet und praktisch dargestellt aus dem Chinon, einer Verbindung, die bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäure erhalten wird.

Unter Chinonen werden diejenigen Körper verstanden, welche sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Eintritt zweier Sauerstoffatome für zwei Wasserstoffatome ableiten. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig sichergestellt. Man giebt dem einfachsten Chinon, dem Benzochinon, folgende Konstitutionsformeln:



oder



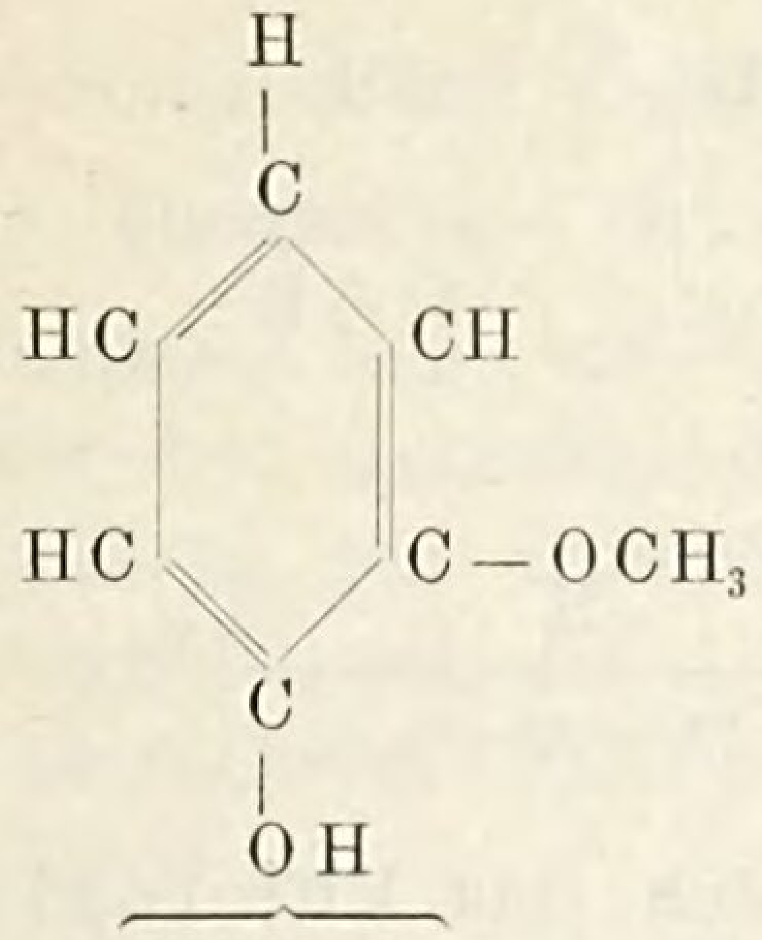
Man gewinnt dasselbe, indem man in eine Lösung von Anilin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure allmählich unter guter Kühlung gepulvertes Kaliumdichromat einträgt und nach beendigter Reaktion aus dem erkalteten Gemisch das Chinon mit Aether ausschüttelt. Leitet man vor der Ausschüttelung mit Aether Schwefligsäureanhydrid in die Flüssigkeit ein, so bewirkt letzteres eine Ueberführung des Chinons in Hydrochinon:

$$\underbrace{C_6H_4O_2}_{\text{Chinon}} + \underbrace{SO_2}_{\text{Schwefeldioxyd}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{C_6H_4(OH)_2}_{\text{Hydrochinon,}}$$

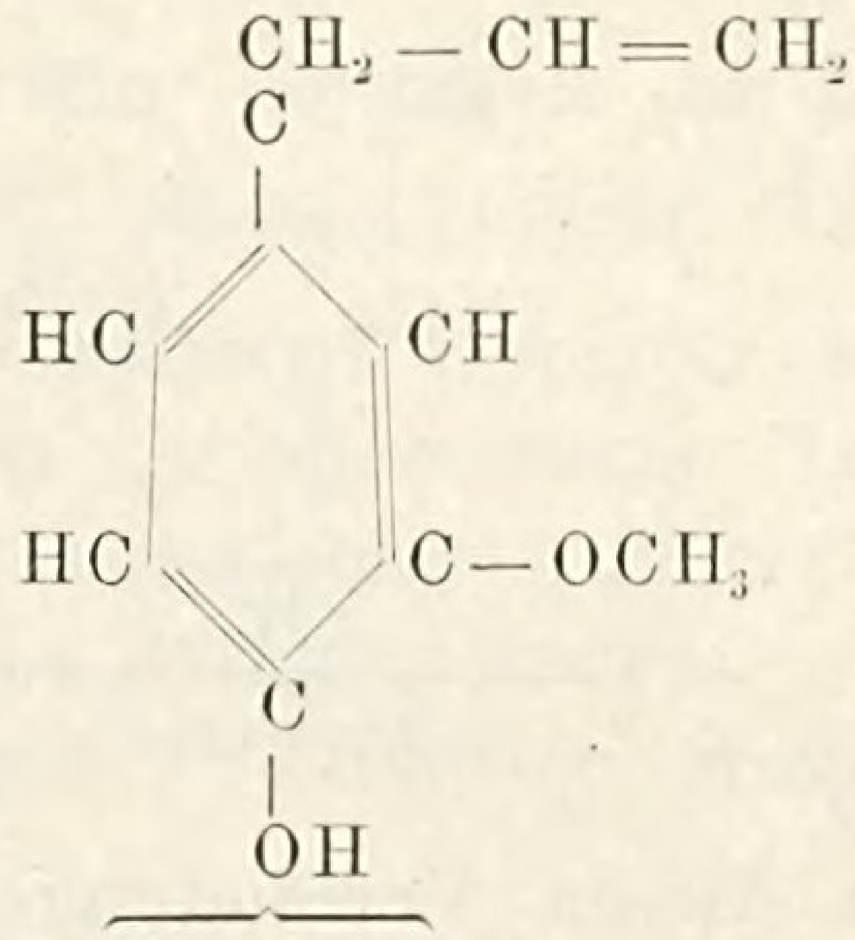
welches beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergeht. Das Hydrochinon krystallisirt in farblosen, hexagonalen, wasser-, alkohol- und ätherlöslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 169°. Es besitzt einen süssen Geschmack.

Das **Brenzcatechin** ist als solches pharmaceutisch von geringem Interesse, wohl aber sind zwei seiner Abkömmlinge, das Guajacol und Eugenol, wichtig. Ersteres ist als der Monomethyläther des

Brenzcatechins aufzufassen, das Eugenol als ein Guajacol, in welchem ein Kernwasserstoffatom noch durch die Allylgruppe ersetzt ist:



Guajacol



Eugenol.

Guajacol kommt im Buchenholztheer vor und bildet den Hauptbestandtheil des daraus durch fraktionirte Destillation gewonnenen **Kreosots.** Reines Guajacol siedet gegen 200°. Es findet in reinem Zustande, sowie als Benzoylverbindung (Benzoylguajacol) oder als Carbonat (Guajacolum carbonicum) arzneiliche Verwendung bei phthisischen Zuständen.

Benzoylguajacol, auch Benzosol genannt, entsteht beim Behandeln von Guajacol mit Benzoylchlorid (s. später):

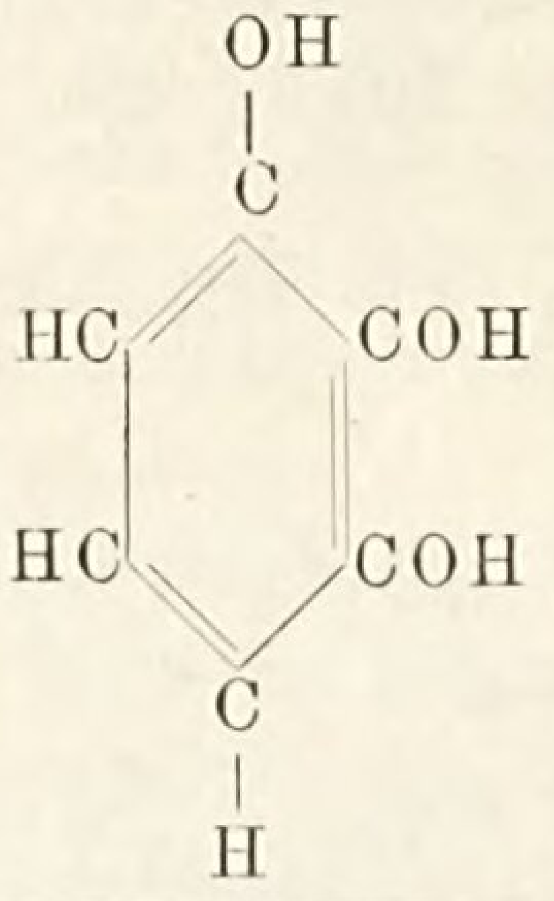
$$\underbrace{C_6H_4 < {OCH_3 \atop OH}}_{\text{Guajacol}} + \underbrace{{O = \atop Cl -} C . C_6H_5}_{\text{Benzoylchlorid}} = \underbrace{C_6H_4 < {OCH_3 \atop O . CO . C_6H_5}}_{\text{Benzoylguajacol}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Guajacolcarbonat wird bei der Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Guajacol erhalten:

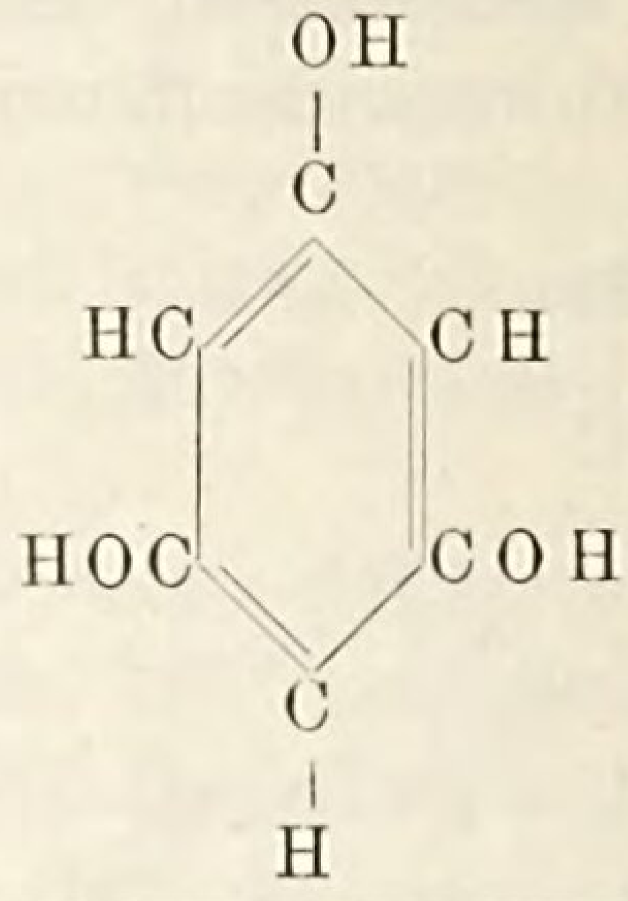
$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_4 < {OCH_3 \atop OH} \\ C_6H_4 < {OH \atop OCH_3} \end{matrix}}_{\text{2 Mol. Guajacol}} + \underbrace{{Cl \atop Cl} > CO}_{\text{Kohlenoxychlorid}} = \underbrace{(C_6H_4OCH_3)_2CO_3}_{\text{1 Mol. Guajacolcarbonat}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff.}}$$

Eugenol ist in verschiedenen ätherischen Oelen nachgewiesen worden und bildet den Hauptbestandtheil des Nelkenöls (Oleum Caryophyllorum).

Von den **dreisäurigen Phenolen** seien das Pyrogallol und das Phloroglucin erwähnt. Ersteres ist ein Trioxybenzol 1 : 2 : 3, letzteres ein Trioxybenzol 1 : 3 : 5.



Pyrogallol



Phloroglucin.

Von diesen Verbindungen findet sich das Phloroglucin im Pflanzenkörper und wird auch auf künstlichem Wege beim Schmelzen verschiedener Harze oder gewisser Glukoside mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten.

Das **Pyrogallol** (früher als Pyrogallussäure bezeichnet) entsteht beim Erhitzen der Gallussäure (s. später) für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210°. Zweckmässig nimmt man die Erhitzung der Gallussäure in einem Kohlendioxydstrom vor; gegen 200° verflüchtigt sich das Pyrogallol:

$$\underbrace{C_6H_2\left|\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\\-CO.OH\end{array}\right.}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{C_6H_3\left|\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}\right.}_{\text{Pyrogallol}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Das Pyrogallol krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln oder Blättchen, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Der Schmelzpunkt des Pyrogallols liegt bei 131°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung des Pyrogallols in Kali- oder Natronlauge nimmt unter Braunfärbung schnell Sauerstoff aus der Luft auf, und es werden im Wesentlichen Kohlensäure und Essigsäure gebildet. Man benutzt daher die alkalische Pyrogallollösung in der Gasanalyse zur Bindung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Die grosse Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff äussert das Pyrogallol auch gegenüber Gold-, Silber- und Quecksilbersalzen, welche es zu Metallen reducirt, selbst dabei in Essigsäure und Oxalsäure übergehend.

III. Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde sind wie diejenigen der Fettreihe durch die einwerthige Gruppe $-C{=O \atop -H}$ gekennzeichnet. Die Aldehyde entstehen hier wie dort durch Oxydation primärer Alkohole, und da bei den aromatischen Alkoholen die alkoholische Hydroxylgruppe sich in den Seitenketten der Benzolabkömmlinge befindet, so ist natürlich auch die Aldehydgruppe dort anzutreffen.

Als einfachster und pharmaceutisch wichtigster aromatischer Aldehyd ist der

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $C_6H_5 . C{=O \atop -H}$, zu nennen. Wir haben bereits früher gesehen (S. 367), dass bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol zunächst Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$, gebildet wird, welches bei der Behandlung mit Wasser Benzylalkohol, $C_6H_5C{=H_2 \atop -OH}$, liefert. Unterwirft man letzteren einer vorsichtig geleiteten Oxydation, so geht er zunächst in Benzaldehyd über:

$$\underbrace{C_6H_5C\begin{matrix}-H\\-H\\-OH\end{matrix}}_{\text{Benzylalkohol}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C_6H_5C{=O \atop -H}}_{\text{Benzaldehyd}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Benzaldehyd wird auch gebildet durch Zerlegung eines in den bitteren Mandeln, in Pfirsichkernen und anderen Pflanzentheilen aus den Familien Amygdaleae und Pomaceae vorkommenden Glukosides, des Amygdalins. Die bitteren Mandeln enthalten gegen 3 Proc. davon und neben anderen Körpern auch einen fermentartigen Eiweissstoff, das Emulsin, welches bei Gegenwart von Wasser zersetzend auf das Amygdalin einwirkt. Bittere Mandeln sind im trockenen Zustand geruchlos; stösst man sie jedoch mit Wasser zu einem Brei an, so verbreitet sich ein ätherischer (sog. Bittermandelöl-)Geruch, indem das Amygdalin im Sinne folgender Gleichung eine Spaltung erleidet:

$$\underbrace{C_{20}H_{27}NO_{11}}_{\text{Amygdalin}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{2\,C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}} + \underbrace{HCN}_{\text{Cyanwasserstoff}} + \underbrace{C_6H_5C{=O \atop -H}}_{\text{Benzaldehyd.}}$$

Unterwirft man den mit Wasser verdünnten Brei aus bitteren Mandeln der Destillation, so geht in das wässerige Destillat neben

kleinen Mengen nebenher gebildeter Fremdkörper im Wesentlichen Cyanwasserstoff und Benzaldehyd bez. eine Verbindung beider, der Benzaldehydcyanwasserstoff, $C_6H_5C\begin{matrix}-OH\\-H\\-CN\end{matrix}$, über. Dieses wässerige Destillat bildet unter dem Namen Bittermandelwasser, Aqua Amygdalarum amararum ein geschätztes Arzneimittel. Es wird derartig mit Wasser und Weingeist verdünnt, dass 1000 Th. Flüssigkeit 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten.

Bereitung von Bittermandelwasser. 12 Th. grob gepulverter bitterer Mandeln werden ohne Erwärmung durch Pressen soweit wie möglich von dem fetten Oel befreit, dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Letzteres wird, mit 20 Th. destillirten Wassers gut gemischt, in eine geräumige Destillirblase gebracht, welche so eingerichtet ist, dass gespannte Wasserdämpfe hindurchstreichen können. Man überlässt zweckmässig einige Stunden sich selbst und destillirt vorsichtig bei sorgfältiger Abkühlung 9 Th. in eine Vorlage ab, welche 3 Th. Weingeist enthält. Das Destillat wird sodann auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und mit soviel einer Mischung aus 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser verdünnt, dass in 1000 Th. 1 Th. Cyanwasserstoff enthalten ist.

Bei einem Gehalt von gegen 35 Proc. fettes Oel liefern die bitteren Mandeln ungefähr die doppelte Menge an Bittermandelwasser (auf ungepresste Mandeln bezogen), welches der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches Genüge leistet.

Durch Destillation der Kirschlorbeerblätter (von Prunus Laurocerasus) mit Wasserdämpfen erhält man das Kirschlorbeerwasser, Aqua Laurocerasi, welches mit dem Bittermandelwasser fast völlige Uebereinstimmung zeigt und ebenfalls mit 1 Prom. Cyanwasserstoffgehalt medicinisch benutzt wird.

Reiner Benzaldehyd, das sog. künstliche Bittermandelöl, ist eine farblose oder etwas gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 180°. Das durch Destillation von bitteren Mandeln mit Wasserdämpfen gewonnene Bittermandelöl ist wegen seines Cyanwasserstoffgehaltes stark giftig. Mit Hilfe von verdünnter Kali- oder Natronlauge kann man dem Bittermandelöl den Cyanwasserstoffgehalt entziehen. Ein solches Bittermandelöl befindet sich im Handel unter der Bezeichnung Oleum Amygdalarum amararum sine acido hydrocyanato.

IV. Säuren.

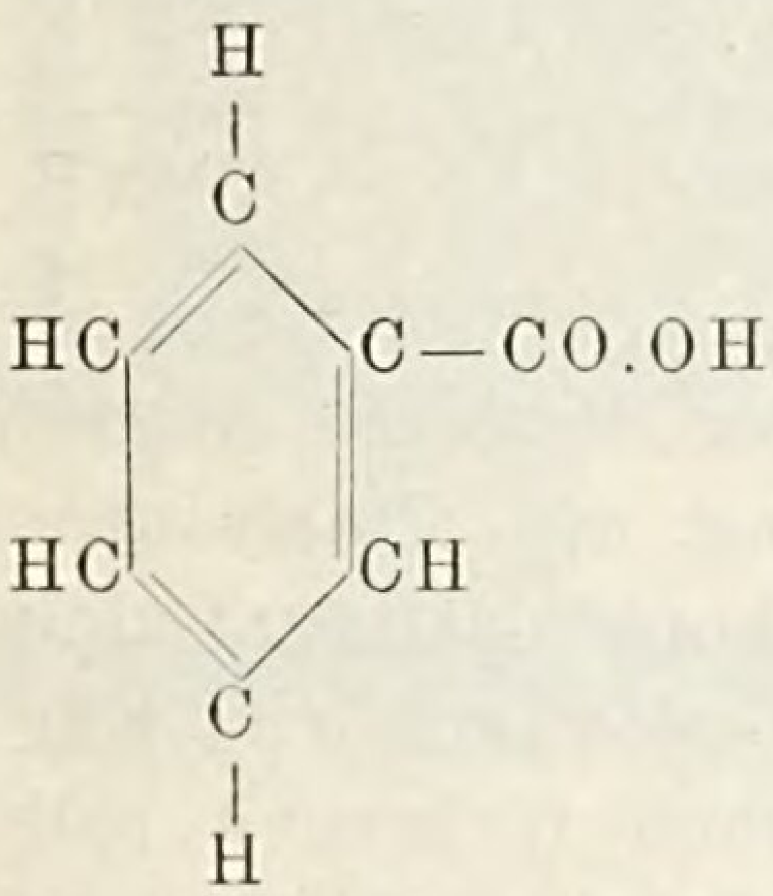
Wie in der Fettreihe sind auch die aromatischen Säuren durch die einwerthige Carboxylgruppe —COOH gekennzeichnet, welche entweder sich an einem Kernkohlenstoffatom des Benzols oder seiner Homologen oder in Seitenketten derselben befindet.

Man unterscheidet zwischen ein- und mehrbasischen aromatischen Säuren, je nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Carboxylgruppen.

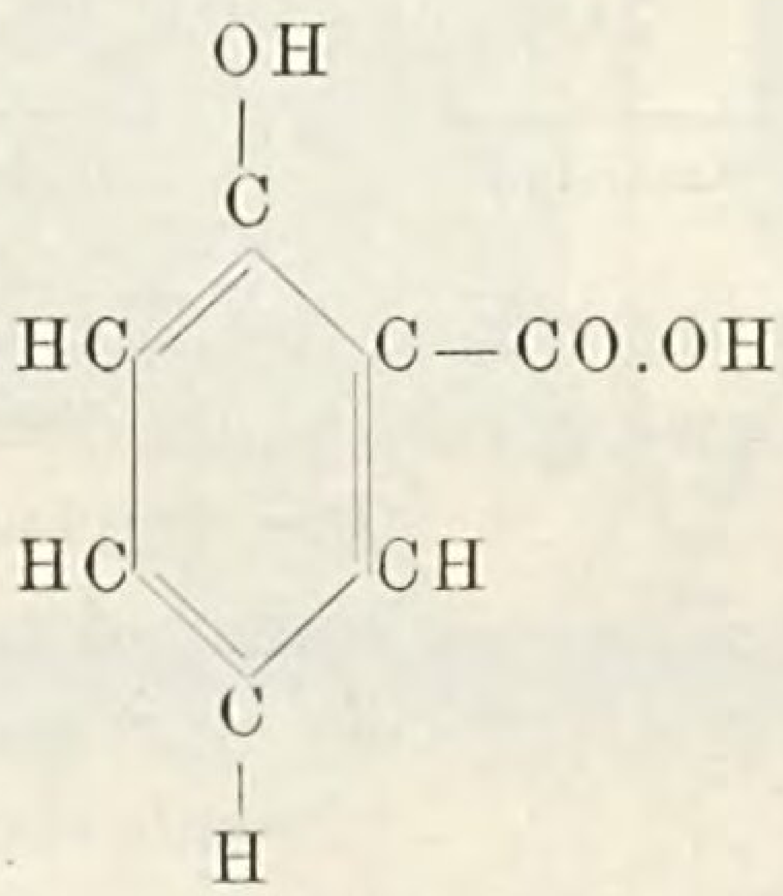
Eine einbasische, am Kern carboxylirte Säure ist z. B. die Benzoësäure, $C_6H_5 . C{=O \atop -OH}$, eine in der Seitenkette carboxylirte einbasische Säure die Zimmtsäure, $C_6H_5 . CH = CH . C{=O \atop -OH}$.

Zu den zweibasischen Säuren gehört die Phtalsäure, $C_6H_4 < {CO.OH \atop CO.OH}$.

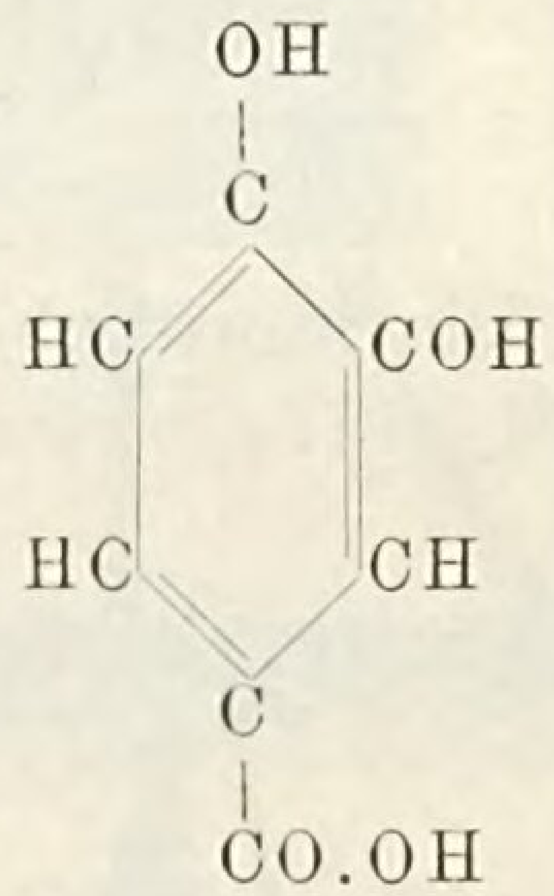
Ausserdem giebt es auch in der aromatischen Reihe sogenannte Oxysäuren (den Alkoholsäuren der Fettreihe entsprechend), welche wiederum in ein- und mehrbasische eingetheilt werden. Pharmaceutisch wichtig sind die Oxysäuren der Benzoësäure, von welchen die **Salicylsäure**, **Protocatechusäure** und **Gallussäure** betrachtet werden sollen. Die Konstitution dieser Verbindungen ergiebt sich aus folgender Zusammenstellung:



Benzoësäure



Orthooxybenzoësäure
(Salicylsäure)



1, 2, 4 Dioxybenzoësäure
(Protocatechusäure)

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} -OH\ (1) \\ -OH\ (2) \\ -OH\ (3) \\ -CO.OH(?) \end{array} \right. \quad ^{*)}$$

Trioxybenzoësäure
(Gallussäure).

Die Oxysäuren besitzen zufolge ihrer an Kernkohlenstoffatome geketteter Hydroxylgruppen auch phenolartige Eigenschaften; unter gewissen Bedingungen lassen sich diese Hydroxylwasserstoffatome ebenfalls durch Metalle ersetzen. Diese Verbindungen sind jedoch meist sehr unbeständig.

*) In dem Molekül der Gallussäure ist die Stellung der Carboxylgruppe noch nicht sicher aufgeklärt.

Benzoësäure, Acidum benzoicum, $C_6H_5.CO.OH$. Die Benzoësäure kommt sowohl frei, wie in Form zusammengesetzter Aether in besonders reichlicher Menge in der Siam- und Sumatrabenzoë vor, ferner im Perubalsam, Tolubalsam, im Styrax, Drachenblut und in anderen Harzen. Auf künstlichem Wege wird sie bei der Oxydation des Benzaldehyds, beim Behandeln von Benzotrichlorid mit heissem Wasser, sowie bei der Spaltung der im Harne der Pflanzenfresser vorkommenden Hippursäure durch Fäulniss:

$$\underbrace{\begin{array}{l} N < \begin{array}{l} CO.C_6H_5 \\ H \end{array} \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}}_{\text{Hippursäure}} + \underbrace{\begin{array}{c} OH \\ | \\ H \end{array}}_{\text{Wasser}} = \underbrace{\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}}_{\substack{\text{Amidoessigsäure} \\ \text{(Glykokoll)}}} + \underbrace{C_6H_5.C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array}}_{\text{Benzoësäure}}$$

sowie endlich bei der Oxydation von Toluol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten:

$$\underbrace{C_6H_5.CH_3}_{\text{Toluol}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C_6H_5.C \begin{array}{l} =O \\ -OH \end{array}}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die künstliche Benzoësäure des Handels, Acidum benzoicum artificiale, wird vorwiegend nach letzterer Methode gewonnen. Die Darstellung aus Phtalsäure (Erhitzen des orthophtalsauren Calciums) ist nur wenig gebräuchlich. Für den pharmaceutischen Gebrauch soll die Benzoësäure durch Sublimation aus Siambenzoë bereitet werden. Die Sumatrabenzoë liefert eine zimmtsäurehaltende Benzoësäure und ist deshalb von der Bereitung officineller Säure ausgeschlossen.

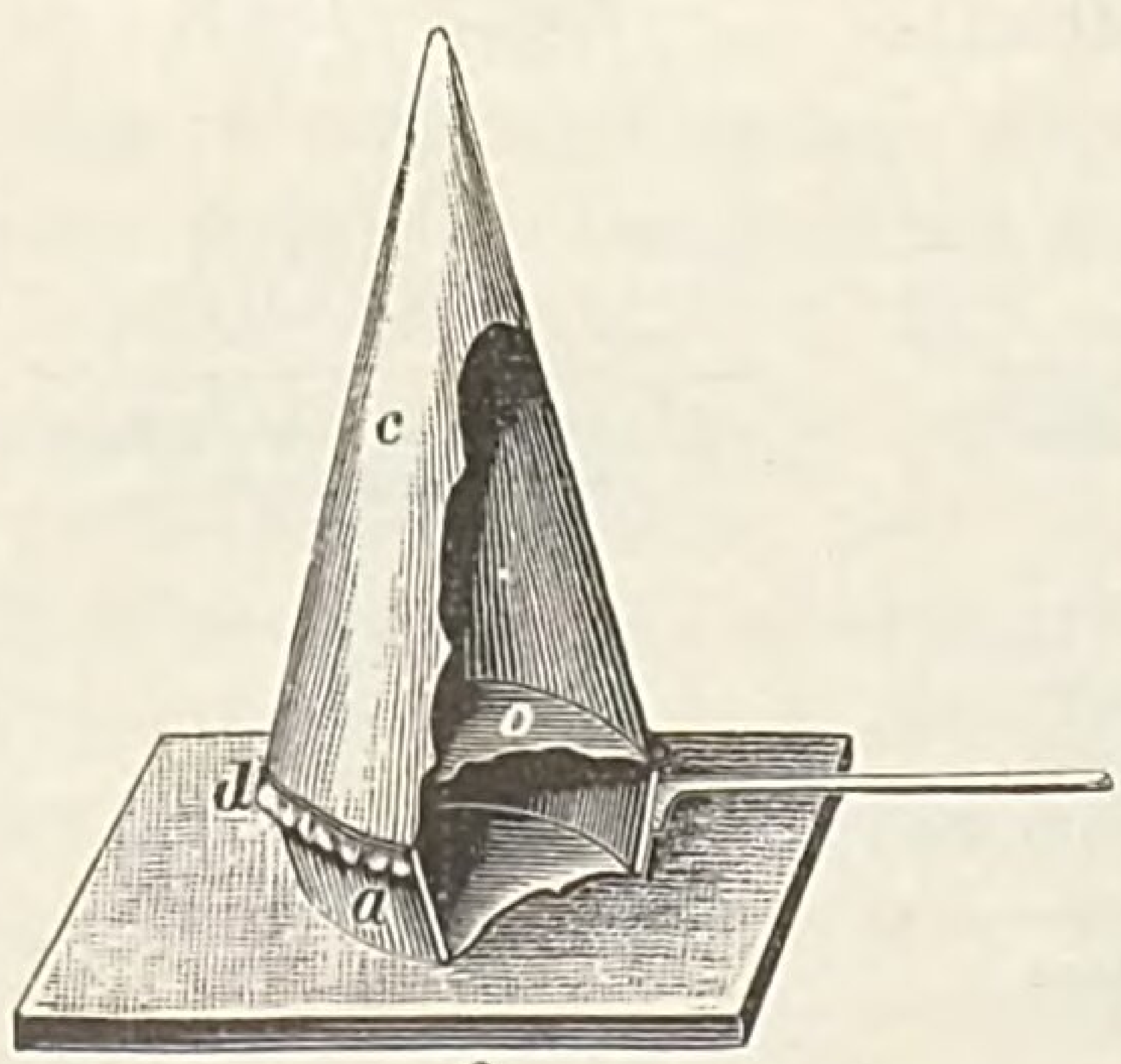


Fig. 71. Vorrichtung zur Benzoësäuresublimation.

Zur Darstellung kleiner Mengen Benzoësäure schüttet man auf einen flachen Tiegel aus Gusseisen oder Eisenblech (Fig. 71) eine 2 bis 3 cm hohe Schicht grobgepulverten Benzoëharzes, bedeckt mit einer Scheibe lockeren Filtrirpapieres (o), welches mit einer Nadel vielfach durchlocht ist, und stülpt darüber eine aus starkem Papier gedrehte Düte, die bei d mittelst eines Bindfadens befestigt wird. Man setzt den Tiegel nunmehr in ein Sandbad oder auf eine heisse Herdplatte und sorgt dafür, dass der Tiegelinhalt zwischen 130° und 140° einige Stunden lang erhitzt bleibt, welche Temperatur durch ein eingesetztes Thermometer beobachtet werden kann. In der Düte haben sich nach

beendigter Erhitzung die Benzoësäurekrystalle angesetzt. Die Scheibe o dient dazu, um das Zurückfallen der letzteren in den Tiegelinhalt zu verhindern.

Die Gewinnung von Benzoësäure im Grossen erfolgt in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 72 abgebildet ist.

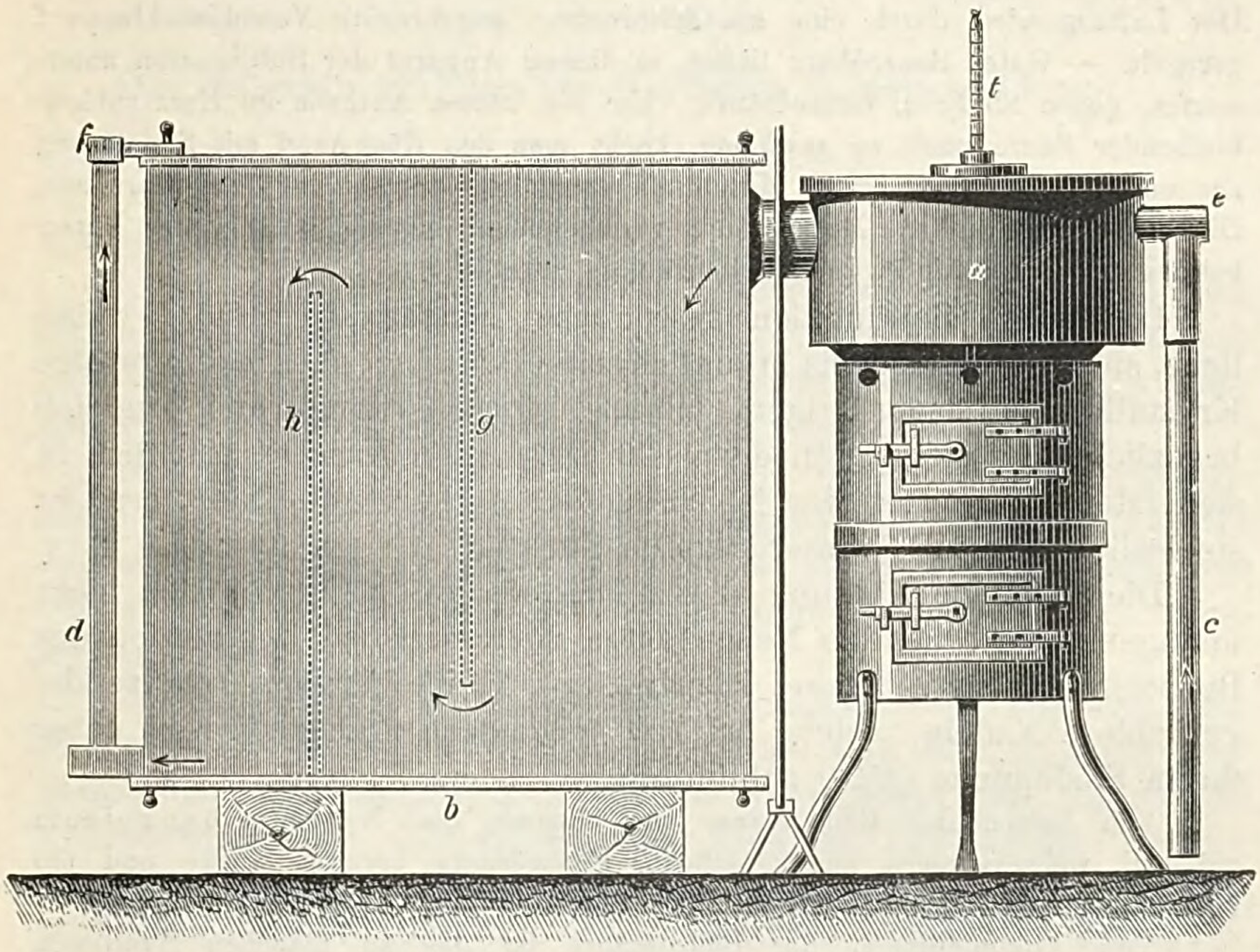


Fig. 72. Vorrichtung zur Sublimation von Benzoësäure nach Hager.

a ist ein kasseroleartiges Gefäss, dessen Boden mit einer 1 cm hohen Sandschicht bedeckt ist und das tiegelförmige Einsatzgefäss (Fig. 73) trägt. Letzteres reicht mit seinem Rande nahe an die Rohrmündung des Sublimat-

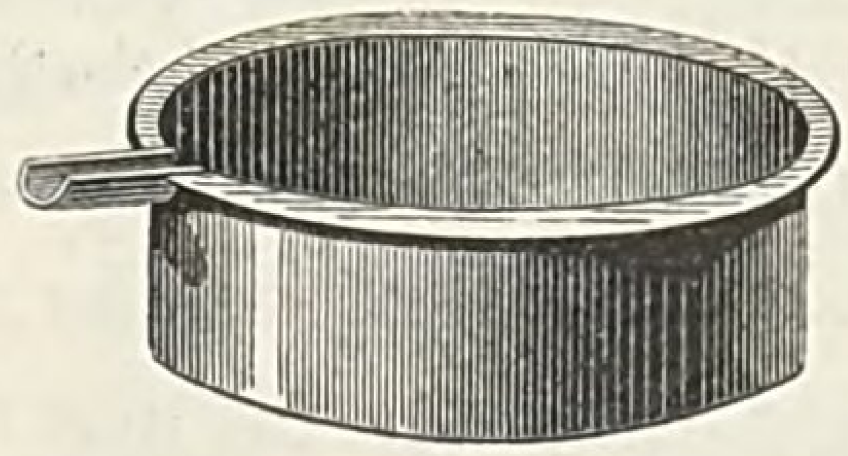


Fig. 73. Tiegelförmiges Einsatzgefäss.

kastens b, wird mit trockenem Sande umgeben und zu $^1/_2$ bis $^3/_4$ mit gepulvertem Benzoëharz gefüllt. Das aus dem Deckel hervorragende Thermometer t taucht in das Benzoëharz ein und gestattet die Temperatur, welche auf gegen 140° zu halten ist, zu beobachten.

Der aus Holz bestehende Sublimatkasten b ist mit glattem Papier ausgeklebt, weist durch die Wände g und h dem Benzoësäuredampf einen grösseren Weg an und steht mit dem Schornstein d in Verbindung. Durch das nach unten gerichtete, an das Gefäss a angesetzte Rohr c e tritt in der Richtung des Pfeiles kalte Luft ein und bewirkt eine Fortführung des Benzoësäuredampfes. Der Luftzug wird durch eine am Schornstein angebrachte Verschlussklappe f geregelt. — Gutes Benzoëharz liefert, in diesem Apparat der Sublimation unterworfen, gegen 25 Proc. Benzoësäure. Um die letzten Antheile im Harz zurückbleibender Säure noch zu gewinnen, kocht man den Rückstand mit Sodalösung aus und fällt die Benzoësäure durch Ansäuern des Filtrates mit Salzsäure aus. Die solcherart erhaltene Benzoësäure wird zweckmässig bei einer neuen Verarbeitung von Harz mit in das Sublimirgefäss gegeben.

Die durch Sublimation gewonnene Benzoësäure bildet weissliche, später gelbliche bis bräunlichgelbe Blättchen oder nadelförmige Krystalle von seidenartigem Glanze, benzoëartigem und zugleich brenzlichem Geruche. In etwa 370 Th. kalten Wassers, reichlich in siedendem Wasser, sowie in Weingeist, Aether und Chloroform ist sie löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die gelbliche Färbung dieser Benzoësäure rührt von den nicht unangenehm riechenden Nebenstoffen der trockenen Destillation des Benzoëharzes her. Reine Benzoësäure bildet farblose, glänzende, geruchlose Nadeln, welche bei 120° schmelzen und schon weit unter ihrem Siedepunkt (250°) sublimiren.

Von Salzen der Benzoësäure war ehemals das Natrium benzoicum officinell, welches meist aus künstlicher Benzoësäure bereitet wurde und ein weisses amorphes, leicht wasserlösliches Pulver darstellt.

Von Abkömmlingen der Benzoësäure ist das zu manchen Synthesen (s. Benzoylguajacol S. 377) benutzte Benzoylchlorid zu nennen, welches bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoësäure entsteht:

$$\underbrace{C_6H_5.COOH}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{PCl_5}_{\text{Phosphorpentachlorid}} = \underbrace{C_6H_5.COCl}_{\text{Benzoylchlorid}} + \underbrace{HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphoroxychlorid.}}$$

Der einwerthige Rest $C_6H_5.CO-$ wird Benzoyl- genannt (wie der einwerthige aliphatische Rest $CH_3.CO-$ Acetyl- heisst).

Salicylsäure, Orthooxybenzoësäure, Acidum salicylicum, $C_6H_4.OH.C\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-OH}$. Die Salicylsäure kommt im freien Zustande in den Blüthen von Spiraea Ulmaria, in den Wurzeln verschiedener Viola-Arten vor, als Methyläther in dem ätherischen Oel von Gaultheria procumbens (Wintergreenöl), in dem ätherischen Oel der Betula lenta, in der Senegawurzel u. s. w.

Die Salicylsäure wird auch als Spaltungskörper aus dem in der Weidenrinde vorkommenden Glukosid Salicin (nach diesem Körper trägt sie ihren Namen) erhalten.

Das Salicin zerfällt durch Emulsin in Glukose und Saligenin (Orthooxybenzylalkohol):

$$\underbrace{C_{13}H_{18}O_7}_{\text{Salicin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}} + \underbrace{C_6H_4OH.C{=H_2 \atop -OH}}_{\text{Saligenin.}}$$

Das Saligenin geht bei der Oxydation in Salicylaldehyd

$$C_6H_4.OH.C{=O \atop -H}$$

und darauf in Salicylsäure über.

Kocht man Salicin mit starker Natronlauge, so wird neben einem Saliretin, $C_{14}H_{14}O_3$, genannten Körper Salicylaldehyd und Salicylsäure gebildet, während schmelzende Aetzalkalien aus dem Salicin Salicylsäure und Phenol (das sog. Salicon) erzeugen.

Bis Anfang der 70er Jahre blieb die Darstellung der Salicylsäure auf das Wintergreenöl als Ausgangsstoff beschränkt. Im Jahre 1874 gelang es dann Kolbe, auf synthetischem Wege zur Salicylsäure zu gelangen und die Bedeutung derselben als Antisepticum klar zu legen.

Zur Darstellung der Salicylsäure nach Kolbe's Verfahren wird Phenol (Carbolsäure) in Natronlauge gelöst, das sich bildende Phenolnatrium zur staubigen Trockene abgedampft und in einem Kohlensäurestrome mehrere Stunden lang auf 180° erhitzt. Es beginnt Phenol abzudestilliren. Man setzt das Erhitzen fort, so lange noch Phenoldämpfe auftreten, indem man die Temperatur allmählich auf gegen 220° steigert:

$$\underbrace{2C_6H_5.ONa}_{\text{Phenolnatrium}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} = \underbrace{C_6H_5.OH}_{\text{Phenol}} + \underbrace{C_6H_4{<}{ONa \ (1) \atop CO.ONa \ (2)}}_{\text{Dinatriumsalicylat (Basisches Natriumsalicylat).}}$$

Man löst das gebildete Dinatriumsalicylat in Wasser und scheidet die freie Salicylsäure durch Salzsäure ab:

$$\underbrace{C_6H_4{<}{ONa \atop CO.ONa}}_{\text{Dinatriumsalicylat}} + \underbrace{2HCl}_{\text{Chlorwasserstoff}} = \underbrace{C_6H_4{<}{OH \atop COOH}}_{\text{Salicylsäure}} + \underbrace{2NaCl}_{\text{Natriumchlorid.}}$$

Verwendet man an Stelle des Phenolnatriums Phenolkalium bei diesem Verfahren, so wird nicht Salicylsäure, sondern im Wesentlichen die isomere Paraoxybenzoësäure gebildet.

Nach dem Kolbe'schen Darstellungsverfahren wird nur die Hälfte des Phenols in Salicylsäure umgewandelt. Schmitt hat aber

gefunden, dass die Gesammtmenge Phenol Salicylsäure liefert, wenn man, wie folgt, arbeitet. Trockenes Phenolnatrium wird im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt, wodurch phenolkohlensaures Natrium entsteht:

$$\underbrace{C_6H_5.ONa}_{\text{Phenolnatrium}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd}} = \underbrace{C_6H_5O.CO.ONa}_{\text{Phenolkohlensaures Natrium.}}$$

Letzteres geht beim Erhitzen auf 120 bis 130° in Natriumsalicylat über:

$$\underbrace{C_6H_5O.COONa}_{\text{Phenolkohlensaures Natrium}} = \underbrace{C_6H_4{<}^{OH}_{COONa}}_{\text{Natriumsalicylat.}}$$

Die aus dem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure abgeschiedene Salicylsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Eine durch Fällen aus reinem Natriumsalicylat mittelst Salzsäure erhaltene Säure kommt als präcipitirte Salicylsäure in den Handel.

Die Salicylsäure bildet leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver von süsslich-saurem, kratzendem Geschmack, in etwa 500 Th. kalten und in 15 Th. siedenden Wassers, leicht in heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich. Der Schmelzpunkt reiner Säure liegt bei 156,86°. Ein Gehalt an Kresotinsäuren ($C_6H_3(CH_3)(OH)CO.OH$, entstanden bei Verwendung eines kresolhaltigen Phenols zur Darstellung der Salicylsäure) drückt den Schmelzpunkt herab. Wird Salicylsäure über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so verflüchtigt sie sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, bei schnellem Erhitzen unter Entwicklung von Phenolgeruch. Die wässerige Lösung wird durch Ferrichloridlösung dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt. Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich Salicylsäure mit den Wasserdämpfen.

Von den Salzen finden pharmaceutische Verwendung das

Natriumsalicylat, basische Wismut- und basische Quecksilbersalicylat, von zusammengesetzten Aethern der Salicylsäuremethyl- (Wintergreenöl) und Salicylsäurephenyläther (Salol).

Natriumsalicylat, salicylsaures Natrium, Natrium salicylicum, $C_6H_4{<}^{OH}_{COONa}$, wird dargestellt durch Verreiben von 16,5 Th. reiner Salicylsäure und 10 Th. Natriumbicarbonat mit

wenig destillirtem Wasser in einer Porzellanschale und Eintrocknen bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Das trockene Natriumsalicylat wird aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt und bildet kleine, grau-glänzende, schuppige Krystalle, welche von Wasser zu einer neutralen, süsslich schmeckenden Flüssigkeit gelöst werden. Die arzneiliche Anwendung des Natriumsalicylats bei Gelenkrheumatismus, Gicht u. s. w. ist bekannt.

Salicylsäuremethyläther, Gaultheriaöl, Wintergreenöl, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CO.OCH_3 \end{smallmatrix}$, wird künstlich dargestellt durch Destillation eines Gemenges aus 2 Th. Salicylsäure, 2 Th. Methylalkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Letztere wirkt esterificirend durch Wasserentziehung auf das Gemisch von Salicylsäure und Methylalkohol ein. Der Salicylsäuremethyläther bildet eine farblose, sehr angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 220°.

Salicylsäurephenyläther, Salol, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{smallmatrix}$, ist zu betrachten als Salicylsäure, deren Hydroxylwasserstoff durch den einwerthigen Phenylrest $— C_6H_5$ ersetzt ist. Man gewinnt das Salol, indem man auf ein Gemenge von Natriumsalicylat und Phenolnatrium Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur von 125° einwirken lässt:

$$\underbrace{2\,C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ COONa \end{smallmatrix}}_{\text{Natriumsalicylat}} + \underbrace{2\,C_6H_5ONa}_{\text{Phenolnatrium}} + \underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphor-oxychlorid}}$$

$$= \underbrace{2\,C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ COOC_6H_5 \end{smallmatrix}}_{\text{Salicylsäure-phenyläther}} + \underbrace{NaPO_3}_{\text{Natrium-metaphosphat}} + \underbrace{3\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid.}}$$

Auch Kohlenoxychlorid bewirkt eine Esterificirung, wenn man es auf das Gemisch der Natriumverbindungen bei Wasserbadwärme einwirken lässt:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_4 < \begin{smallmatrix} OH \\ CO \end{smallmatrix} & O & Na \\ C_6H_5.O & & Na \end{matrix}}_{\text{1 Mol. Natriumsalicylat und 1 Mol. Phenolnatrium}} + \underbrace{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} > CO}_{\text{Kohlen-oxychlorid}}$$

$$= \underbrace{C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ CO.O.C_6H_5 \end{smallmatrix}}_{\text{Salicylsäurephenyl-äther}} + \underbrace{2\,NaCl}_{\text{Natrium-chlorid}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlen-dioxyd.}}$$

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Salol ein weisses, krystallinisches Pulver von schwach aromatischem Geruch und Geschmack, welches bei 42° schmilzt, fast unlöslich in Wasser ist und sich in 10 Th. Weingeist und 0,3 Th. Aether löst.

Protocatechusäure, Dioxybenzoësäure 1:2:4, $C_6H_3\begin{array}{l}-OH\ (1)\\ -OH\ (2)\\ -COOH(4)\end{array}$, entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kaliumhydroxyd.

Ein Abkömmling des dieser Säure entsprechenden Aldehydes ist das Vanillin, der riechende Körper der Vanilleschoten. Vanillin ist als der Monomethyläther des Protocatechualdehydes aufzufassen: $C_6H_3\begin{array}{l}-OH\ (1)\\ -OCH_3\ (2)\\ -C\begin{array}{l}=O\\ -H\end{array}(4)\end{array}$. Künstlich kann dieser Körper aus dem Coniferin gewonnen werden, einem in dem Cambialsafte der Nadelhölzer vorkommenden Glukoside. Dasselbe zerfällt bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Glukose und Coniferylalkohol:

$$\underbrace{C_{16}H_{22}O_8}_{\text{Coniferin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Glukose}} + \underbrace{C_{10}H_{12}O_3}_{\text{Coniferylalkohol.}}$$

Letzterer geht bei der Oxydation (mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure) in Vanillin über bei gleichzeitiger Bildung von Acetaldehyd:

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_3}_{\text{Coniferylalkohol}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C_6H_3\begin{array}{l}-OH\\ -OCH_3\\ -C\begin{array}{l}=O\\ -H\end{array}\end{array}}_{\text{Vanillin}} + \underbrace{\begin{array}{l}CH_3\\ \mid\\ C\begin{array}{l}=O\\ -H\end{array}\end{array}}_{\text{Acetaldehyd.}}$$

Auch bei der Oxydation von Isoeugenol mit Kaliumpermanganat wird Vanillin erhalten:

$$\underbrace{C_6H_3\begin{array}{ll}-OH & (1)\\ -OCH_3 & (2)\\ -CH=CH-CH_3 & (4)\end{array}}_{\text{Isoeugenol*)}} + \underbrace{3\,O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C_6H_3\begin{array}{l}-OH\\ -OCH_3\\ -C\begin{array}{l}=O\\ -H\end{array}\end{array}}_{\text{Vanillin}} + \underbrace{\begin{array}{l}CH_3\\ \mid\\ C\begin{array}{l}=O\\ -OH\end{array}\end{array}}_{\text{Essigsäure.}}$$

Gallussäure, Trioxybenzoësäure, Acidum gallicum, $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\ COOH\end{cases}$, kommt in verschiedenen Pflanzen vor, im chinesischen Thee, im Sumach, in den Divi-Divi-Schoten (Caesalpinia Coriaria),

*) Man wendet das Isoeugenol hierbei am besten in Form seiner Acetylverbindung an.

in den Galläpfeln u. s. w. Sie wird beim Kochen der Gallusgerbsäure mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Gähren ihrer wässerigen Lösung erhalten. Die Gallussäure krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nadeln, welche in 100 Th. kalten und in 3 Th. siedenden Wassers löslich sind. Wird sie über ihren Schmelzpunkt, welcher bei 200° liegt, erhitzt, so zerfällt sie in Pyrogallol und Kohlendioxyd (S. 378):

$$\underbrace{C_6H_2\left\{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\\-CO.OH\end{array}\right.}_{\text{Gallussäure}} = \underbrace{C_6H_3\left\{\begin{array}{l}-OH\\-OH\\-OH\end{array}\right.}_{\text{Pyrogallol}} + \underbrace{CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

In naher Beziehung zur Gallussäure steht die Gallusgerbsäure, aus welcher jene, wie erwähnt, auch bereitet wird.

Gallusgerbsäure, Tannin, Gerbsäure, Acidum tannicum, $C_{14}H_{10}O_9$, ist als eine Digallussäure aufzufassen, d. h. als 2 Moleküle Gallussäure, aus welchen 1 Mol. Wasser ausgetreten ist:

$$\underbrace{C_6H_2\left\{\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\\COOH\end{array}\right. + \left.\begin{array}{r}HOOC\\HO\\HO\\HO\end{array}\right\}C_6H_2}_{\text{2 Mol. Gallussäure}} = \underbrace{\begin{array}{l}C_6H_2(OH)_3CO\\ \qquad\qquad\quad >O\\ C_6H_2(OH)_2COOH\end{array}}_{\text{1 Mol. Tannin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Gallusgerbsäure findet sich in den kleinasiatischen Galläpfeln (Gallae turticae), welche auf den Blattknospen und jüngeren Aesten von Quercus lusitanica var. tinctoria durch den Stich der Gallwespe, Cynips gallae tinctoriae, entstehen, zu 50 bis 60 Proc., ferner in den chinesischen Galläpfeln (Gallae chinenses), die auf den Blattstielen und Zweigen von Rhus semialata in Folge des Stiches der Aphis chinensis vorkommen, zu 60—75 Proc. und in mehreren anderen Gallen verschiedener Quercusarten.

Zur Darstellung des Tannins dienten früher vorzugsweise die kleinasiatischen Gallen, heutigen Tages fast ausschliesslich die chinesischen.

Um kleine Mengen Tannin aus Galläpfeln darzustellen, bedient man sich eines Stechhebers, wie ein solcher in Fig. 74 abgebildet ist. Man füllt denselben mit grob zerstossenen, vom Pulver durch Absieben befreiten Galläpfeln und überschichtet mit einem Gemisch aus 4 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, so dass die Flüssigkeit einige Centimeter über den Galläpfeln steht. Nach 2 Tagen lässt man die gefärbte Flüssigkeit durch Oeffnen der Stopfen ablaufen, übergiesst nochmals mit dem erwähnten Alkohol-Aether-Gemisch und lässt nach eintägiger Einwirkung wiederum ab. Man sammelt die beiden alkohol-ätherischen Extrakt-

lösungen, filtrirt nach dem Absetzen und schüttelt mit $^1/_3$ Raumtheil destillirten Wassers. Es bilden sich hierbei drei Schichten, deren untere eine alkoholisch-wässerige Tanninlösung, deren mittlere wässerige nur wenig Tannin enthält, und deren obere die ätherische Lösung von Fett, Harz, Farbstoff, Gallussäure, Ellagsäure u. s. w. darstellt. Die unteren beiden Schichten werden mittelst eines Scheidetrichters (Fig. 75) von der oberen Flüssigkeitsschicht gesondert, bei gelinder Wärme abgedunstet und der völlig trockene Rückstand zu einem sehr feinen Pulver zerrieben.

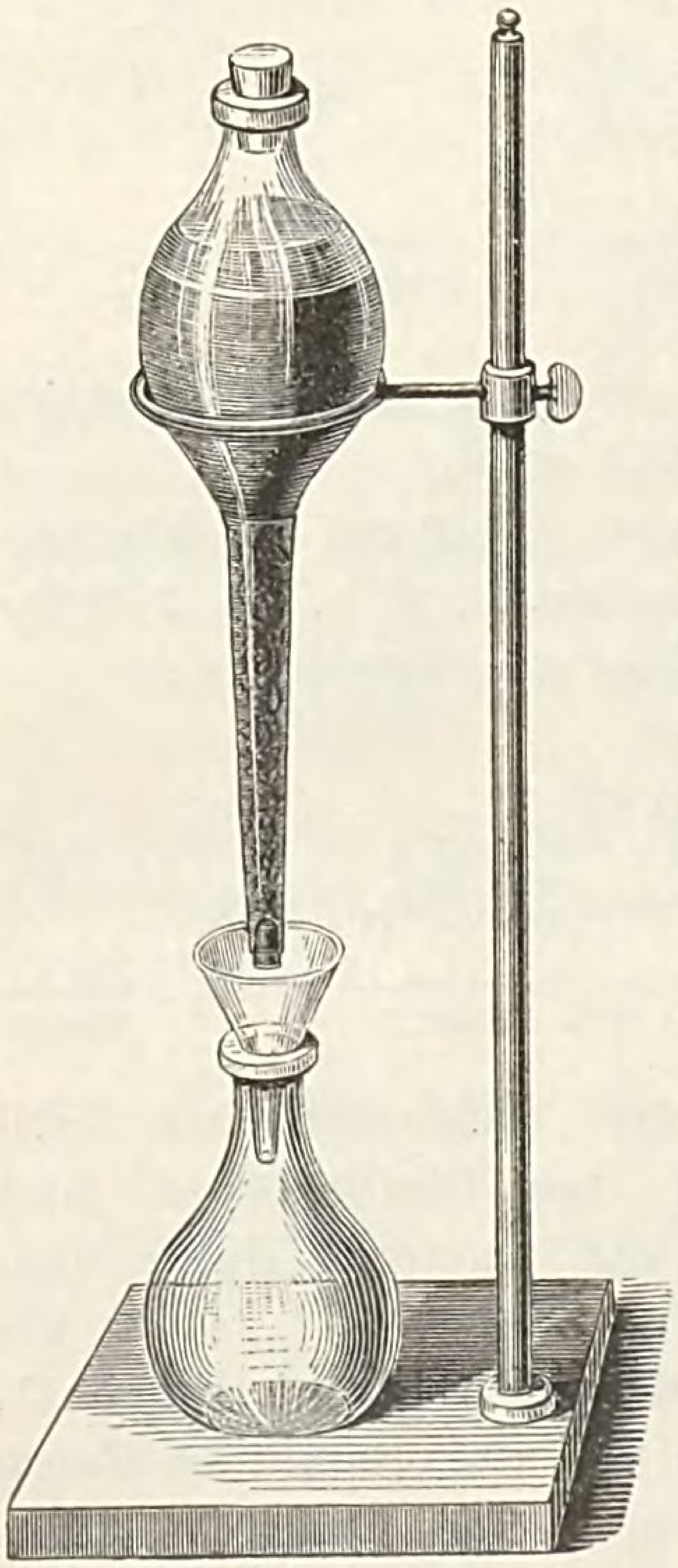


Fig. 74. Stechheber (zur Bereitung von Tannin).

Die Darstellung des Tannins im Grossen geschieht im Wesentlichen nach den gleichen Grundsätzen wie den soeben erörterten. Das Eindampfen geschieht in Vakuumapparaten und das Pulvern der bei gelinder Wärme getrockneten Rückstände auf grossen Kollergängen.

Man kann auch die Galläpfel zuvor mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether oder anderen Flüssigkeiten behandeln, welche das Tannin ungelöst lassen, aber Harze, Fette u. s. w. entfernen. Hierauf zieht man mit destillirtem Wasser aus und unterwirft die wässerigen Lösungen der Dialyse, zufolge welcher Behandlung Gallussäure, anorganische Salze u. s. w. entfernt werden. Sobald lösliche Bestandtheile durch die Membran des Dialysators nicht mehr hindurchgehen, wird die Tanninlösung filtrirt und im Vakuum eingedunstet.



Fig. 75. Scheidetrichter.

Man unterscheidet im Handel neben dem gewöhnlichen Tannin auch ein Acidum tannicum levissimum oder Schaumtannin, welches durch Aufstreichen concentrirter Tanninlösungen auf Glasplatten, Trocknen, Abstreichen mit einem Messer und Zerreiben bereitet wird. — Eine zu feinen Fäden ausgezogene dicke Tanninlösung liefert beim Zerbrechen der goldgelben Fäden das sog. Krystalltannin. Die zu Gerbzwecken benutzten technischen Tannine werden durch Ausziehen der Galläpfel mit Wasser und Eindunsten der erhaltenen Lösungen zur Trockene bereitet.

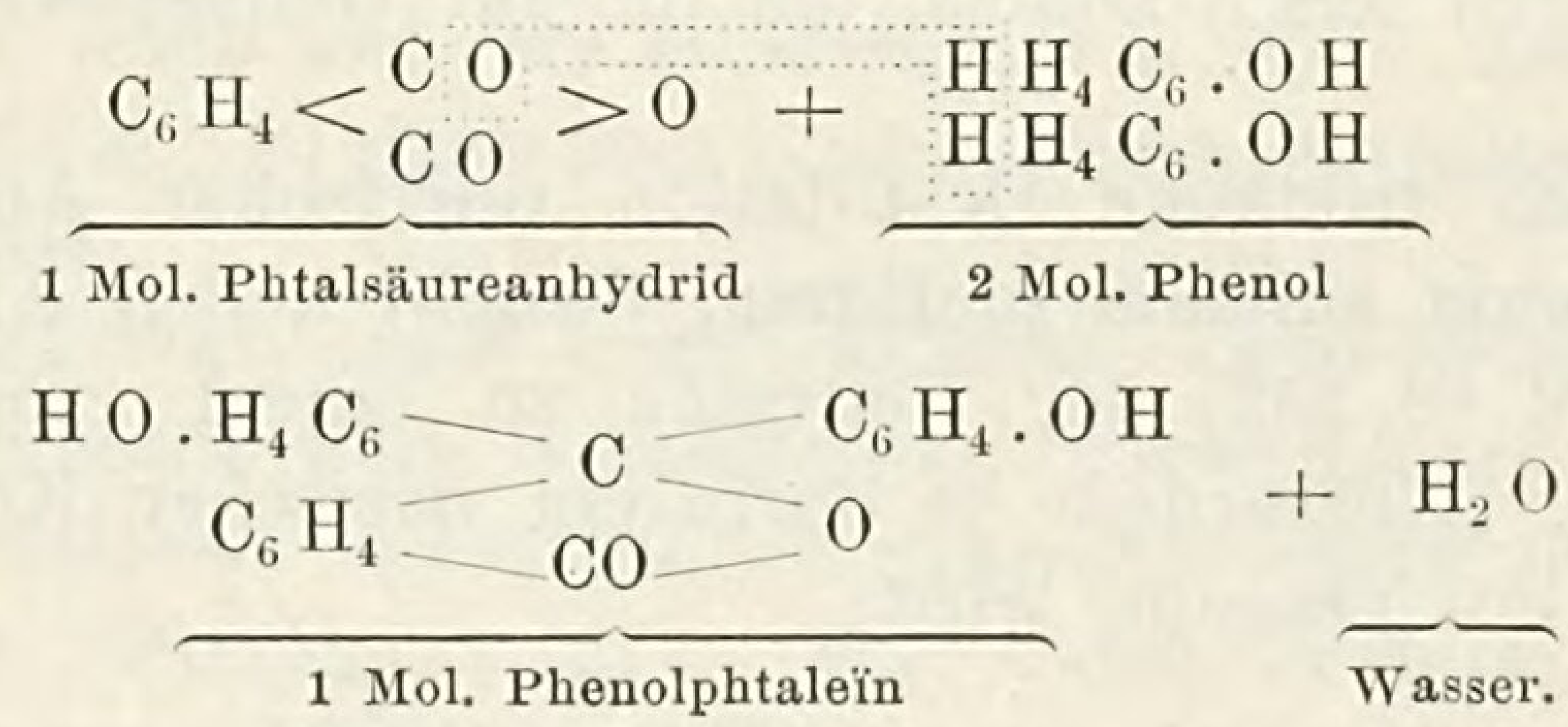
Die reine Gerbsäure stellt ein schwach gelbliches Pulver oder eine glänzende, wenig gefärbte, lockere Masse dar, welche mit 1 Th. Wasser, sowie mit 2 Th. Weingeist eine klare, eigenthümlich riechende, sauer reagirende und zusammenziehend schmeckende Lösung giebt. In reinem Aether ist Gerbsäure unlöslich, löslich in

8 Th. Glycerin. Aus der wässerigen Lösung (1 + 4) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Natriumchlorid die Säure abgeschieden. Eisenchloridlösung erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag. Bleiacetat oder Bleiessig ruft in wässerigen Gerbsäurelösungen einen Niederschlag von Bleitannat hervor.

Man kennt ausser der Gallussäure noch eine grosse Menge anderer im Pflanzenreiche vorkommender Gerbsäuren, die in naher oder entfernterer Beziehung zu einander stehen, bisher aber noch wenig erforscht sind.

Von den zweibasischen aromatischen Säuren sei die

Orthophtalsäure, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO.OH\,(1) \\ CO.OH\,(2) \end{matrix}$, erwähnt, weil ein Abkömmling derselben, das Phenolphtaleïn, Verwendung als Indikator in der Maassanalyse findet. Die Orthophtalsäure wird neben anderen Stoffen bei der Oxydation des Naphtalins gebildet und stellt bei 185° schmelzende, farblose Prismen dar, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus unter Wasserabspaltung in Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$, übergehen. Schmilzt man diesen Körper mit Phenol bei Gegenwart wasserentziehender Mittel (z. B. Zinkchlorid oder conc. Schwefelsäure) zusammen, so entsteht Phenolphtaleïn:

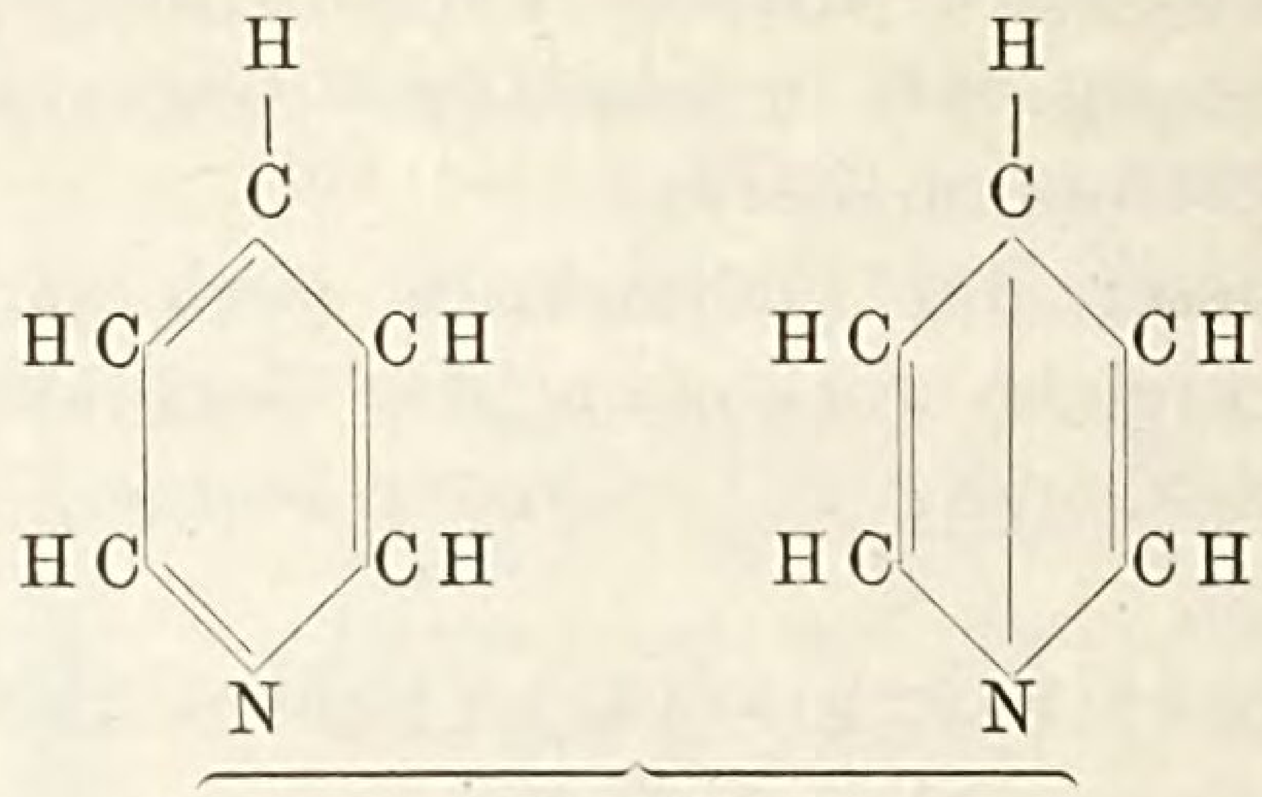


Das Phenolphtaleïn ist ein gelblich-weisses Pulver, das in Wasser unlöslich ist, von Aetzalkalien aber mit fuchsinrother Färbung aufgenommen wird.

V. Pyridin- und Chinolinbasen.

Unter den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen finden sich neben den bereits früher erwähnten Körpern auch basische Verbindungen, von welchen Pyridin und Chinolin, sowie deren Homologe die wichtigsten sind. Diese Basen werden ferner bei der trockenen Destillation thierischer Abfälle, wie Leder, Haare, Leim u. s. w. gebildet und entstehen auch bei der Zersetzung einiger natürlich vorkommender organischer Basen des Pflanzenreichs (Alkaloide).

Man fasst das **Pyridin**, C_5H_5N, hinsichtlich seiner Konstitution als ein Benzol auf, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Man pflegt von den beiden Formeln:

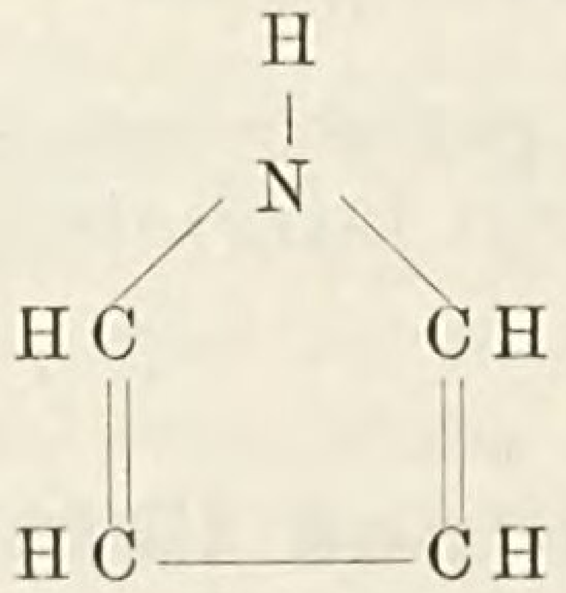


Pyridin

sich für die erstere zu entscheiden, wenngleich sich gewichtige Beweise für die Richtigkeit der zweiten Formel erbringen lassen.

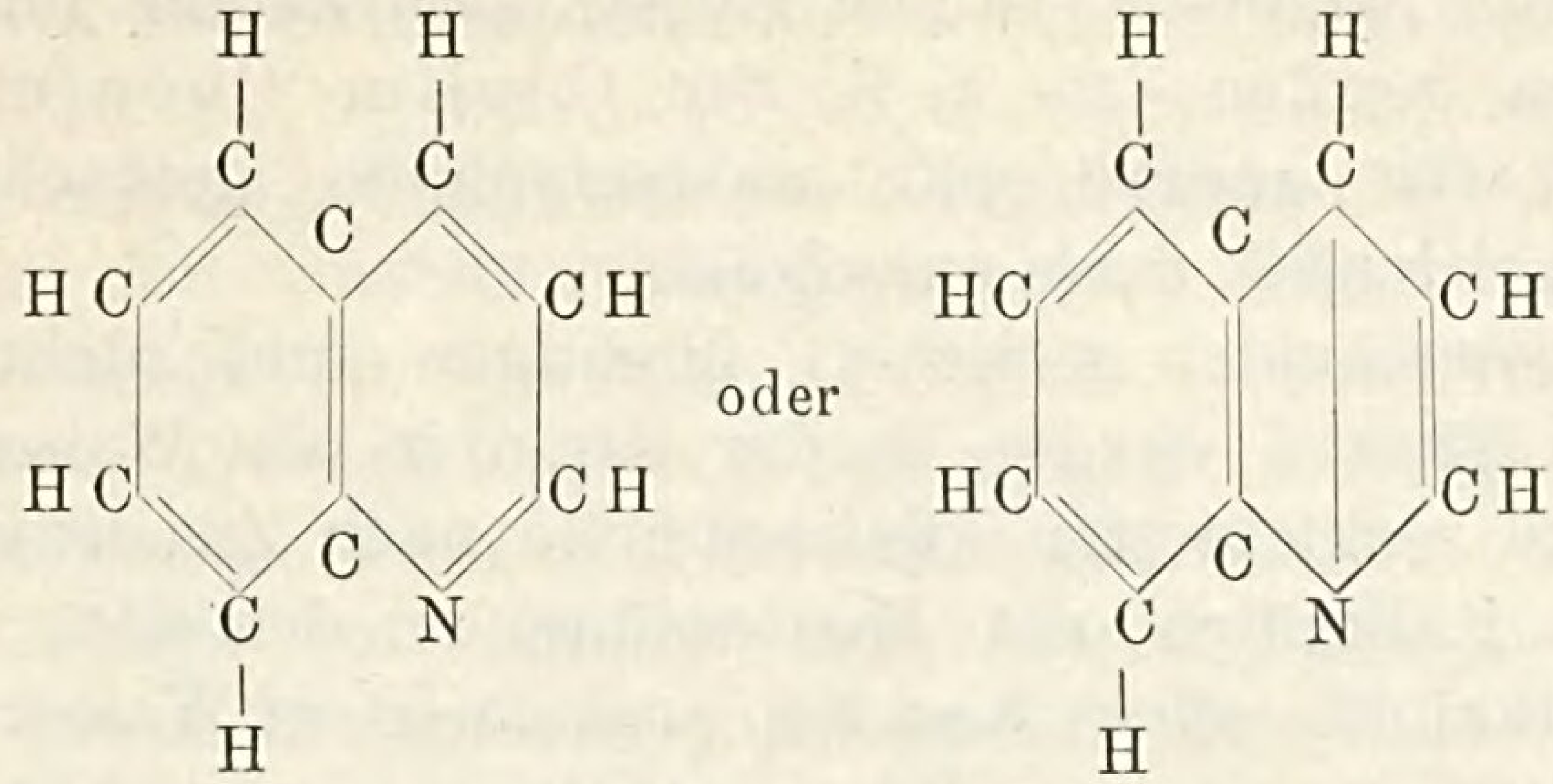
Das Pyridin und seine homologen Verbindungen: C_6H_7N Picoline, C_7H_9N Lutidine u. s. w. werden als Pyridinbasen bezeichnet. Es sind in reinem Zustande farblose, stark alkalisch reagirende, unangenehm stechend riechende Flüssigkeiten, welche sich unzersetzt verflüchtigen lassen und mit Säuren Salze bilden. Sie dienen zum Denaturiren des Alkohols, um ihn für Genusszwecke untauglich zu machen.

Das durch trockene Destillation thierischer Abfälle erhaltene Thieröl, **Oleum animale foetidum**, besteht neben Aminen (S. 342) und Nitrilen (S. 353) der Fettreihe zu einem grossen Theil aus Pyridinbasen. Ausserdem ist darin ein basischer Körper enthalten, welcher Pyrrol genannt wird:



Ein Tetrajodpyrrol, $C_4J_4.NH$, ist das als Ersatzmittel des Jodoforms medicinisch in Anwendung kommende Jodol.

Die Konstitution des **Chinolins**, C_9H_7N, wird entweder durch die Formel



ausgedrückt. Diese Formeln lassen sich als aus einem Benzol- und einem Pyridinkern bestehend betrachten, beziehentlich die erstere als ein Naphtalin, in welchem eine CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist. Die erstere Formel ist die gebräuchlichere, wenngleich auch für den zweiten Ausdruck gewichtige Beweise beigebracht worden sind.

Das Chinolin und seine Homologen: $C_{10}H_9N$ Lepidine, $C_{11}H_{11}N$ Cryptidine, werden als Chinolinbasen bezeichnet. Sie finden sich im Steinkohlen- und thierischen Theer und entstehen ferner bei der Destillation verschiedener Alkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Strychnin u. a. Auch auf rein synthetischem Wege sind gleich wie bei den Pyridinbasen, so auch hier verschiedene Darstellungsmethoden bekannt geworden.

Das **Chinolin** wird meist durch Erhitzen eines Gemisches Anilin, Nitrobenzol, Glycerin und concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet eine farblose, eigenthümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 227°. Von seinen Verbindungen ist das weinsaure Salz, **Chinolinum tartaricum** ($3\,C_9H_7N + 4\,C_4H_6O_6$), pharmaceutisch wichtig. Dasselbe wird durch Sättigen einer Weinsäurelösung mit Chinolin gewonnen und bildet farblose, glänzende, nadelförmige Krystalle.

VI. Alkaloide und künstliche Basen.

In vielen Pflanzen finden sich, meist an organische Säuren gebunden, gewisse stickstoffhaltige, oft durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnete Körper, die sog. Alkaloide oder Pflanzenbasen. Dieselben können in den weitaus meisten Fällen als tertiäre Basen (s. Amine S. 344) betrachtet werden. In vielen Fällen sind sie Abkömmlinge des Pyridins und Chinolins. Für eine

kleine Anzahl Alkaloide ist die Konstitution bereits mit Sicherheit nachgewiesen worden, so z. B. für Coniin, Cocaïn, Piperin, Hydrastin, für andere sehr wahrscheinlich gemacht, für die grössere Anzahl aber noch unaufgeklärt.

Man unterscheidet zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden. Erstere werden in der Regel in der Weise gewonnen, dass man die zerkleinerten Pflanzentheile nach Zusatz von Natronlauge oder Kalkmilch mit Wasserdämpfen destillirt. Die nicht flüchtigen Alkaloide pflegt man mit angesäuertem Wasser oder angesäuertem Alkohol aus den Pflanzentheilen auszuziehen. Aus den sauren wässerigen Lösungen scheiden sich nach Uebersättigung mit Natronlauge oder Ammoniak in vielen Fällen die Alkaloide ab, welche dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther u. s. w. gereinigt werden. Die mit angesäuertem Alkohol bewirkten Auszüge werden auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser aufgenommen und die Alkaloide, wie oben, abgeschieden. Oft finden sich in den Pflanzen mehrere Alkaloide nebeneinander, und man erhält in diesem Falle bei der Fällung der wässerigen Salzlösungen mit Aetzalkali Gemische der Alkaloide. Man bewirkt eine Trennung derselben, indem man die Alkaloide oder ihre Salze mit verschiedenen Lösungsmitteln nach einander behandelt, die in jedem Einzelfalle natürlich besonders herausgefunden werden müssen.

Die salzsauren Salze der meisten Alkaloide vereinigen sich mit Platin- und Goldchlorid zu schwer löslichen, meist krystallisirbaren Doppelsalzen. Gerbsäure, Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismutjodid rufen in vielen Alkaloidlösungen Niederschläge hervor und werden daher als Alkaloidreagenzien bezeichnet. Zur Erkennung vieler Alkaloide dienen gewisse Farbreaktionen, die mit concentrirter Schwefelsäure, Vanadinschwefelsäure, mit Chromsäure, Salpetersäure u. s. w. erhalten werden.

Erdmann's Reagenz ist ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure (12 Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. auf 100 ccm Wasser) und 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure.

Fröhde's Reagenz ist eine Lösung von 1 g Natrium- oder Ammoniummolybdat in 100 ccm concentrirter Schwefelsäure.

Man theilt die Alkaloide ein in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige. Die erstere Gruppe ist die kleinere; zu ihr gehören das Coniin und Nicotin.

Coniin, $C_{18}H_{17}N$, kommt, wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen der Schierlingspflanze, Conium maculatum, besonders in den Früchten vor. Es ist eine farblose, stark giftige,

ekelhaft (nach Mäuseharn) riechende, bei 166 bis 167° siedende Flüssigkeit.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, findet sich, an Citronensäure und Aepfelsäure gebunden, in den verschiedenen Tabakarten (Nicotania tabacum, N. rustica, macrophylla u. s. w.). Es bildet eine farblose, an der Luft sich schnell gelb färbende, stark giftige Flüssigkeit, welche im Wasserstoffstrom zwischen 240° und 242° siedet. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt einen betäubenden Geruch und einen brennenden Geschmack. Die Tabake enthalten bis gegen 5 Proc. des Alkaloids.

Die wichtigeren sauerstoffhaltigen Alkaloide gehören folgenden Pflanzenfamilien an:

Monocotyleae:

Melanthieae: Sabadilla **(Veratrin).**

Dicotyleae:

Ranunculaceae: Aconitum **(Aconitin)**, Hydrastis **(Hydrastin).**
Papaveraceae: Papaver somniferum (**Opiumbasen:** Morphin, Codeïn, Narcotin).
Rutaceae: Pilocarpus **(Pilocarpin).**
Erythroxyleae: Erythroxylum **(Cocaïn).**
Papilionaceae: Physostigma **(Physostigmin).**
Solaneae: Atropa und Hyoscyamus **(Atropin, Hyoscyamin, Hyoscin).**
Loganiaceae: Strychnos **(Strychnin, Brucin).**
Rubiaceae: Cinchona **(Chinabasen)**, Coffea **(Coffeïn)**, Cephaëlis Ipecacuanha (Emetin).

Veratrin. In dem Sabadillsamen (Sabadilla officinalis s. Veratrum officinale) kommt das Veratrin neben anderen Basen, wie Sabadillin, Cevadillin, Sabatrin, vor und besteht aus zwei isomeren Verbindungen, dem Cevadin und Veratridin. Von diesen beiden Alkaloiden verhindern geringe Mengen Cevadin die Löslichkeit des Veratridins und geringe Mengen des letzteren die Krystallisationsfähigkeit. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{32}H_{49}NO_9$ (nach Schmidt) oder $C_{32}H_{52}N_2O_8$ (nach Merck).

Veratrin ist ein weisses, lockeres Pulver oder bildet weisse, amorphe Massen, deren Staub heftig zum Niesen reizt. Von siedendem Wasser wird Veratrin nur wenig gelöst. Die filtrirte Lösung schmeckt scharf, nicht bitter und bläut rothes Lackmuspapier nur langsam. Es löst sich ferner in 4 Th. Weingeist und in 2 Th. Chloroform. Mit Salzsäure gekocht, liefert es eine roth gefärbte Lösung. Mit 100 Th.

Schwefelsäure verrieben, ertheilt Veratrin derselben zunächst eine grünlich-gelbe Fluorescenz, allmählich tritt jedoch starke Rothfärbung ein. Stark giftiges Alkaloid!

Aconitin, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, kommt neben den Alkaloiden Napellin und Aconin im Kraut von Aconitum Napellus vor und hat sich als ein Benzoylaconin erwiesen. Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 150° im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{33}H_{45}NO_{12}}_{\text{Aconitin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_{26}H_{41}NO_{11}}_{\text{Aconin}} + \underbrace{C_6H_5COOH}_{\text{Benzoësäure.}}$$

Das reine Aconitin schmilzt bei 188,5° und wird von gegen 4500 Th. Wasser gelöst. Es ist stark giftig! Die unter der Bezeichnung deutsches, englisches und französisches Aconitin vorkommenden Handelssorten, welche entweder aus Aconitum Napellus oder anderen Aconitarten dargestellt werden, sind meist Gemische von Aconitin mit anderen Aconitumbasen und besitzen daher nach dem grösseren oder geringeren Gehalt an Aconitin eine stärkere oder schwächere Wirkung.

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, findet sich neben Berberin in dem Wurzelstock von Hydrastis canadensis und ist eines jener Alkaloide, deren Konstitution aufgeklärt ist. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Hydrastin entsteht neben Opiansäure eine neue Base, das Hydrastinin:

$$\underbrace{C_{21}H_{21}NO_6}_{\text{Hydrastin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{O}_{\text{Sauerstoff}} = \underbrace{C_{10}H_{10}O_5}_{\text{Opiansäure}} + \underbrace{C_{11}H_{13}NO_3}_{\text{Hydrastinin,}}$$

deren chlorwasserstoffsaures Salz als Blutstillungsmittel in die Therapie eingeführt wurde.

Opiumbasen. In dem eingetrockneten Milchsaft der unreifen Früchte von Papaver somniferum, dem Opium, sind eine grosse Anzahl Alkaloide nachgewiesen worden, von welchen das Morphium*) oder Morphin am reichlichsten vorkommt und die weitaus grösste Bedeutung beansprucht. Neben dem Morphin sind noch das

*) Abgeleitet von Μορφεύς (Morpheus), Gott des Schlafes und der Träume, weil das Alkaloid, in kleinen Mengen innerlich genommen, eine einschläfernde Wirkung äussert.

Codeïn und Narcotin erwähnenswerth, sowie als weniger wichtig Thebaïn, Papaverin, Narceïn, Pseudomorphin u. s. w.

Das **Morphin** findet sich im Opium zu 10 bis 18 Proc. Ein gutes Opium soll mindestens 10 Proc. enthalten; es ist im Opium an Mekonsäure gebunden.

Man gewinnt das Morphium, indem man gepulvertes Opium mit Wasser auszieht, mit Calciumchloridlösung versetzt und die vom ausgeschiedenen mekonsauren Calcium abfiltrirte Lösung eindampft, worauf die salzsauren Salze des Morphins und Codeïns auskrystallisiren. Dieselben werden in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, wodurch Morphium niedergeschlagen wird. Kalium- und Natriumhydroxyd, auch Calciumhydroxyd lösen das Morphium und sind deshalb zur Fällung nicht geeignet.

Das **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in kleinen, glänzenden, farblosen, prismatischen Krystallen, die in 1000 Th. kalten und 400 Th. siedenden Wassers löslich sind. Von Alkohol sind gegen 35 Th. zur Lösung erforderlich; schwer löslich ist es in Aether. Es besitzt ein grosses Reduktionsvermögen: Ferrisalze sowohl wie Silber- und Wismutsalze werden reducirt. Reine conc. Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung; überlässt man diese Lösung einige Stunden der Ruhe und fügt etwas Salpetersäure hinzu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Fröhde'sches Reagenz löst das Morphin mit violetter Farbe. Von seinen Salzen ist das chlorwasserstoffsaure: **Morphium hydrochloricum**, $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3 H_2O$, officinell. Dasselbe kommt in Form weisser, seidenglänzender, oft büschelförmig vereinigter Krystallnadeln oder weisser, würfelförmiger Stücke von mikro-krystallinischer Beschaffenheit in den Handel. Es löst sich in 25 Th. Wasser, sowie in 50 Th. Weingeist zu einer farblosen, bitter schmeckenden Flüssigkeit.

Erhitzt man Morphin mit conc. Salzsäure auf 140° bis 150°, so spaltet sich ein Molekül Wasser ab, und man erhält **Apomorphin**, $C_{17}H_{17}NO_2$:

$$\underbrace{C_{17}H_{19}NO_3}_{\text{Morphin}} = \underbrace{C_{17}H_{17}NO_2}_{\text{Apomorphin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Auch beim Erhitzen von Morphin mit anderen wasserentziehenden Mitteln, z. B. Zinkchlorid, wird Apomorphin gebildet. Dasselbe stellt eine reine weisse, in Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht lösliche Masse dar, die an feuchter Luft und am Licht sich schnell grün färbt. Das salzsaure Salz, **Apomorphinum hydrochloricum**, $C_{17}H_{17}NO_2 . HCl$, bildet weisse oder grauweisse Kryställchen, die mit etwa 40 Th. Wasser oder Weingeist neutrale Lösungen geben und in Aether und Chloroform fast unlöslich sind. An feuchter Luft, besonders unter Mitwirkung von

Licht färbt sich das Salz gleich der Base bald grün. Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Die Lösung in überschüssiger Natronlauge färbt sich an der Luft purpurroth und allmählich schwarz. Der durch Natriumbicarbonatlösung in der wässerigen Lösung des Salzes hervorgerufene Niederschlag nimmt an der Luft eine Grünfärbung an; er wird dann von Aether mit purpurvioletter, von Chloroform mit blauvioletter Farbe gelöst. Silbernitratlösung wird in der mit Ammoniak versetzten Lösung sogleich reducirt.

Codeïn*) ist als ein Methylmorphin zu betrachten, entspricht daher der Formel $C_{18}H_{21}NO_3$ und ist auf synthetischem Wege aus Morphin und Methyljodid dargestellt worden. Die freie Base kann in grossen, farblosen Krystallen erhalten werden, die bei 155° schmelzen. Im Gegensatz zum Morphin wird Codeïn von Aetzalkalien kaum gelöst. Durch Sättigen mit Phosphorsäure erhält man das officinelle, mit 2 Mol. Wasser krystallisirende **Codeïnum phosphoricum**, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 . H_3PO_4 + 2H_2O$, welches feine, bitter schmeckende, leicht wasserlösliche Nadeln bildet. 0,01 g Codeïnsalz liefert mit 10 ccm Schwefelsäure beim Erwärmen eine farblose Lösung. Verwendet man jedoch hierzu Schwefelsäure, die in 100 ccm einen Tropfen Eisenchloridlösung enthält, so färbt sich die Lösung blau oder violett.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, findet sich nächst dem Morphin im Opium am reichlichsten, und zwar im freien Zustand. Es wird von Wasser, Ammoniak und Kalilauge nicht gelöst, hingegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Narcotin krystallisirt in farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 176°.

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$, wird neben dem Alkaloid Jaborin aus den Jaborandiblättern (Pilocarpus pennatifolius Lem.) gewonnen und ist auf synthetischem Wege aus der β-Pyridinmilchsäure erhalten worden. Das officinelle salzsaure Salz, Pilocarpinum hydrochloricum, bildet weisse, an der Luft Feuchtigkeit anziehende Krystalle von schwach bitterem Geschmack. Das Salz wird durch Schwefelsäure ohne Färbung, durch rauchende Salpetersäure mit schwach grünlicher Farbe aufgelöst. Giftig!

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben einer ganzen Reihe anderer Alkaloide in den von verschiedenen Erythroxylum-Arten abstammenden Cocablättern vor. Es bildet in reinem Zustande farblose, pris-

*) Abgeleitet von χώδεια (kodeia), Mohnkopf.

matische Krystalle, die bei 98° schmelzen und leicht spaltbar sind. Schon die wässerige salzsaure Lösung des Cocaïns zersetzt sich beim Kochen; schneller erfolgt die Zersetzung beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Sinne folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_{17}H_{21}.NO_4}_{\text{Cocaïn}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_9H_{15}NO_3}_{\text{Ecgonin}} + \underbrace{C_6H_5.COOH}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{CH_3.OH}_{\text{Methylalkohol.}}$$

Das Cocaïn ist zufolge dieser Zersetzung als ein Methyl-Benzoyl-Ecgonin aufzufassen.

Das salzsaure Salz, Cocaïnum hydrochloricum, besteht aus farblosen, durchscheinenden, geruchlosen, wasserfreien Krystallen, die bei 201° schmelzen und mit Wasser und Weingeist neutrale Lösungen geben. Die Lösungen besitzen bitteren Geschmack und rufen auf der Zunge eine vorübergehende Unempfindlichkeit hervor (daher die Verwendung des Cocaïns als „lokales Anaestheticum").

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, wird aus den Calabarbohnen (Physostigma venenosum) gewonnen und als schwefelsaures Salz besonders in der Thierheilkunde häufig verwendet. Das Physostigminum sulfuricum bildet ein weisses, krystallinisches, an feuchter Luft zerfliessendes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser und Weingeist löst.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$. In den Blättern, Früchten, besonders aber in den Wurzeln von Atropa Belladonna, sowie ferner in allen Pflanzentheilen von Datura Stramonium kommt neben verhältnissmässig grossen Mengen Hyoscyamin nur in kleiner Menge Atropin vor, in den Samen von Hyoscyamus niger wahrscheinlich nur Hyoscyamin. Diese Thatsache war bis vor kurzer Zeit nicht völlig aufgeklärt, da bei der Verarbeitung jener Pflanzenbestandtheile auf Alkaloide stets in weitaus grösster Menge Atropin erhalten wurde. Es hat sich gezeigt, dass das Hyoscyamin, welches dem Atropin isomer ist, unter gewissen Bedingungen in Atropin übergehen kann, und dass diese Bedingungen in der Art der Atropindarstellung gegeben sind. Reines Hyoscyamin kann man in Atropin überführen, indem man jenes in luftverdünntem Raum 6 Stunden lang auf 110° erhitzt, oder indem man eine alkoholische, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Hyoscyamin mehrere Stunden der Ruhe überlässt.

Zur Darstellung des Atropins benutzt man die zwei- bis dreijährigen, kurz vor dem Blühen gesammelten Belladonnawurzeln, welche man fein pulvert, mit $^1/_{25}$

des Gewichtes Calciumhydroxyd versetzt und mit 90procentigem Alkohol bei mässiger Wärme auszieht. Man filtrirt, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt abermals und destillirt im Wasserbade den Alkohol ab. Den Rückstand schüttelt man zur Befreiung von Harz, Fett u. s. w. mit Aether oder Petroleumäther aus und versetzt sodann bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kaliumcarbonatlösung. Hierdurch werden nach mehrstündigem Stehen noch die letzten Antheile Harz neben anderen Verunreinigungen abgeschieden, worauf man nunmehr das Filtrat mit Kaliumcarbonatlösung in starkem Ueberschuss versetzt. Nach 24stündigem Stehen sammelt man das Rohatropin auf einem Filter und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Das Atropin bildet farblose, glänzende, säulenförmige oder spiessige Krystalle vom Schmelzpunkt 115°, die in gegen 600 Th. Wasser löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure nimmt das Atropin ohne Färbung auf, färbt sich aber beim Erwärmen braun. Wird Atropin mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt und sodann vorsichtig ein gleicher Raumtheil Wasser hinzugefügt, so macht sich ein süsslicher Geruch bemerkbar, der theils als hyacinthartig, theils als an Schlehenblüthe erinnernd bezeichnet wird. Dampft man ein Körnchen Atropin in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der mit alkoholischer Kalilauge befeuchtet eine violette Färbung annimmt. (Vitali'sche Reaktion.)

Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mit Barytwasser wird das Atropin in Tropin und Tropasäure gespalten:

$$\underbrace{C_{17}H_{23}NO_3}_{\text{Atropin}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} = \underbrace{C_8H_{15}NO}_{\text{Tropin}} + \underbrace{C_8H_9O.COOH}_{\text{Tropasäure.}}$$

Wird tropasaures Tropin, $C_8H_{15}NO.C_9H_{10}O_3$, längere Zeit mit überschüssiger verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so spaltet sich Wasser ab, und Atropin wird zurückgebildet.

Von den Salzen des Atropins ist das schwefelsaure:

Atropinum sulfuricum, $(C_{17}H_{23}NO_3)_2.H_2SO_4$, officinell. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sich in gleichen Theilen Wasser und in 3 Th. 90procentigen Alkohols zu neutral reagirenden Flüssigkeiten löst.

Hyoscyamin, $C_{17}H_{23}NO_3$, kommt ausser in den beim Atropin bereits genannten Pflanzen auch in der Wurzel von Scopolia atropoides und Sc. japonica vor. Es wird in ähnlicher Weise aus dem Bilsenkrautsamen gewonnen, wie das Atropin aus der Belladonnawurzel. Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 108,5° schmelzenden Nadeln. Es ist vom Atropin besonders dadurch

unterschieden, dass es optisch aktiv ist und zwar den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt.

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, kommt neben Atropin und Hyoscyamin in mehreren Solaneen vor und ist bei der Darstellung genannter Alkaloide, bez. des Hyoscyamins aus Bilsenkrautsamen in den Mutterlaugen als nicht krystallisirbare Base enthalten. Das Hyoscin wurde bis vor kurzem mit dem Atropin und Hyoscyamin für isomer gehalten; es hat sich jedoch herausgestellt, dass es der Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ entspricht und mit dem von E. Schmidt aus Scopolia-arten abgeschiedenen Alkaloid Scopolamin vollkommen übereinstimmt. Von seinen Salzen wird das bromwasserstoffsaure:

Hyoscinum hydrobromicum, $2(C_{17}H_{21}NO_4.HBr) + 7H_2O$, medicinisch benutzt. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Stark giftig!

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, kommt in Begleitung von Brucin an Aepfelsäure gebunden in verschiedenen Theilen von Strychnosarten vor. Die Brechnüsse oder Krähenaugen, Samen der Strychnos nux vomica, enthalten gegen 0,9 Proc. dieser Alkaloide.

Zur Darstellung derselben werden die Brechnüsse zwischen Walzen zerquetscht und mit 50 procentigem Alkohol ausgekocht. Die Auszüge lässt man absetzen, destillirt den Alkohol ab, versetzt mit Bleiacetat, fällt aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und scheidet mit Natronlauge oder Magnesia die Alkaloide ab. Die getrockneten Niederschläge kocht man mit 80 procentigem Alkohol aus, concentrirt die Auszüge durch Abdampfen und lässt erkalten, worauf sich das Strychnin krystallinisch abscheidet, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt.

Das Strychnin bildet farblose, ausserordentlich bitter schmeckende Prismen, die erst gegen 264° schmelzen. In Wasser, absolutem Alkohol und in Aether ist es sehr schwer löslich. Das salpetersaure Salz, **Strychninum nitricum,** $C_{21}H_{22}N_2O_2.HNO_3$, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche mit 90 Th. kalten und 3 Th. siedenden Wassers, sowie mit 70 Th. kalten und 5 Th. siedenden Alkohols neutrale Lösungen geben. Beim Kochen eines Körnchens Strychninnitrat mit Salzsäure tritt Rothfärbung ein. Aus der wässerigen Lösung des Strychninnitrats scheidet Kaliumdichromatlösung rothgelbe Kryställchen ab, welche, mit Schwefelsäure in Berührung gebracht, vorübergehend blaue bis violette Färbung annehmen. Sehr giftig!

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$, bildet farblose, monokline Tafeln, die das Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Wärme in trockener Luft zum Theil verlieren. Brucin löst sich schwer in Wasser und

in Aether, leicht in Alkohol. Von reiner conc. Schwefelsäure wird Brucin ohne Färbung aufgenommen; fügt man aber selbst nur Spuren Salpetersäure hinzu, so färbt sich die Schwefelsäurelösung des Brucins blutroth. Diese Reaktion ist so scharf und kennzeichnend, dass man das Brucin zum Nachweis kleiner Mengen Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser benutzt.

Chinabasen. In den von verschiedenen Cinchona-Arten abstammenden Chinarinden sind eine Anzahl Alkaloide enthalten, deren wichtigstes das **Chinin** ist. Ausser diesem sind erwähnenswerth das Chinidin (Conchinin), Cinchonin, Cinchonidin, Chinamin, Paricin, Paytamin. Zur Verarbeitung auf Chinabasen gelangt die Rinde cultivirter Cinchonen, neben der von Cinchona succirubra, die das Deutsche Arzneibuch als Cortex Chinae aufführt, vorzugsweise die von Cinchona Calisaya Ledgeriana abstammende, welche die chininreichste ist (bis gegen 13 Proc.).

Das **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird aus den wässerigen Lösungen seiner Salze auf Zusatz von Ammoniak, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat u. s. w. als weisser, käsiger Niederschlag abgeschieden, der bald Wasser aufnimmt und das krystallinische Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3\,H_2O$ bildet. Dieser Körper schmilzt bei 57°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest (durch Fortgang des Krystallwassers) und schmilzt bei 177° von neuem. Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 Th. Wasser, das wasserfreie Chinin in 1960 Th. Wasser. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung des Chinins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Weinsäure u. s. w., so entsteht eine schön blaue Fluorescenz. Noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 ist die durch Schwefelsäure hervorgerufene Fluorescenz bemerkbar. Trockenes Chlorgas färbt das Chinin carminroth und führt es in eine wasserlösliche Verbindung über. Fügt man zur wässerigen Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und tropft sodann überschüssiges Ammoniak hinzu, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Man bezeichnet diese Reaktion als Thalleiochinreaktion. Von den Salzen des Chinins werden das chlorwasserstoffsaure und schwefelsaure vom Deutschen Arzneibuch aufgeführt. Das gleichfalls darin verzeichnete gerbsaure Chinin, Chininum tannicum, ist eine Verbindung von Chinin mit Gallusgerbsäure von wechselnder Zusammensetzung. Das Chininum ferro-citricum, Eisenchinincitrat des Deutschen Arzneibuches, wird durch Lösen von frisch gefälltem Chininhydrat in Ferricitratlösung und Eintrocknen der zu einem Sirup verdunsteten Lösung auf Glasplatten bereitet.

Chininum hydrochloricum, Chininhydrochlorid,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2 H_2O,$$

bildet weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle von stark bitterem Geschmack, welche mit 3 Th. Weingeist und mit 34 Th. Wasser farblose, neutrale, nicht fluorescirende Lösungen geben.

Chininum sulfuricum, Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 8 H_2O$, krystallisirt in weissen, feinen Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche sich in etwa 800 Th. kalten, in 25 Th. siedenden Wassers, sowie in 6 Th. siedenden Alkohols lösen. Die wässerige Lösung ist neutral und zeigt keine Fluorescenz, doch ruft bereits ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure in der Auflösung des Chininsulfats blaue Fluorescenz hervor.

Löst man Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure und dampft zur Krystallisation ab, so erhält man die farblosen, glänzenden Prismen des sauren Chininsulfats, Chininum bisulfuricum, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + H_2SO_4 + 7 H_2O$.

Das Chinin und seine Salze sind wegen ihrer fieberwidrigen Eigenschaften und ihrer für den Organismus kräftigenden Wirkung geschätzte Arzneimittel, deren Bedeutung in der Neuzeit allerdings durch Einführung einer grossen Zahl synthetischer Ersatzmittel in den Arzneischatz vermindert ist.

Coffeïn (Theïn), $C_8H_{10}N_4O_2 + H_2O$ oder $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$, ist ein Abkömmling des Xanthins und als Trimethylxanthin aufzufassen. Es findet sich in den Kaffeebohnen (Coffea arabica) bis zu 2 Proc., im Thee (Thea chinensis und Th. Bohea) bis zu 1,8 Proc., im Paraguaythee oder Maté (Ilex paraguayensis) bis zu 1 Proc., in den Samen der Paullinia sorbilis (zerquetscht und zu Broden geformt unter dem Namen Guarana bekannt) bis zu 2,85 Proc., in den Kolanüssen (Sterculia acuminata) bis zu 2,1 Proc. u. s. w.

Dem Coffeïn nahe steht das Theobromin, ein Dimethylxanthin, welches in den Kakaobohnen (Theobroma Cacao) vorkommt.

Zur Gewinnung des Coffeïns wird der sog. Theestaub, der auf den Theelagern abfallende Kehricht, benutzt. Man kocht den Theestaub unter Beigabe von gelöschtem Kalk mit Wasser aus, dampft die Auszüge unter Zusatz von Bleiessig ein, zieht den Rückstand mit heissem Alkohol oder Benzol oder Chloroform aus, verdampft das Lösungsmittel und krystallisirt das Coffeïn aus Wasser um.

Das Coffeïn krystallisirt in langen, weissen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, die sich in 80 Th. Wasser zu einer farblosen, neutralen, schwach bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Von siedendem Wasser sind 2 Th. zur Lösung

von 1 Th. Coffeïn erforderlich. Es löst sich in nahezu 50 Th. Weingeist und in 9 Th. Chloroform; von Aether wird es wenig aufgenommen. An der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassers; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5°, beginnt jedoch schon bei wenig über 100° sich in geringer Menge zu verflüchtigen und bei 180° ohne Rückstand zu sublimiren.

Wird eine Lösung von 1 Th. Coffeïn in 10 Th. Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein gelbrother Rückstand, der bei sofortiger Einwirkung von Ammoniak schön purpurroth gefärbt wird. Durch Einwirkung des Chlors wird Amalinsäure, $C_{12}H_{14}N_4O_8$, gebildet, welche, wie auch andere Xanthin-, bez. Harnsäureabkömmlinge, mit Ammoniak die purpurrothe Färbung (Murexidreaktion) giebt.

Von den Salzen des Coffeïns lassen sich das chlor- und bromwasserstoffsaure, sowie das schwefelsaure in farblosen Krystallen erhalten, während es ein Coffeïnum citricum nicht giebt. Der unter diesem Namen im Handel befindliche Arzneistoff ist nur ein Gemenge von Coffeïn und Citronensäure.

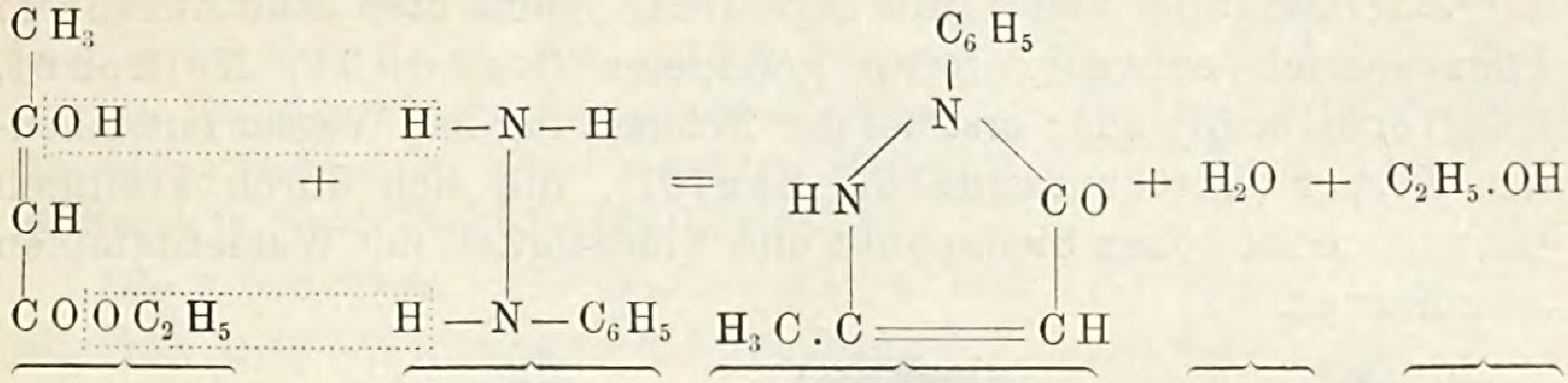
Im Anschluss an die natürlich vorkommenden Basen des Pflanzenreichs soll im Nachfolgenden noch ein Hinweis auf einige künstlich dargestellte Arzneikörper von basischen Eigenschaften gegeben sein, deren Darstellung in erster Linie bezweckte, Ersatzmittel für das wichtigste der Alkaloide, das Chinin, aufzufinden. Die ersten auf diesem Gebiete auftauchenden, synthetisch dargestellten Basen waren das Kaïrin, Antipyrin und Thallin, von welchen das mittlere die weitaus grösste Bedeutung erlangt und behauptet hat und daher im Folgenden betrachtet werden soll.

Antipyrin ist ein Abkömmling des Pyrrols, beziehentlich des Pyrazolons. Zur Darstellung bringt man zunächst Acetessigester und Phenylhydrazin zusammen. Acetessigester ist eine Verbindung, die neben anderen Körpern bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigäther gebildet wird, und für welche folgende zwei Konstitutionsformeln angenommen werden:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

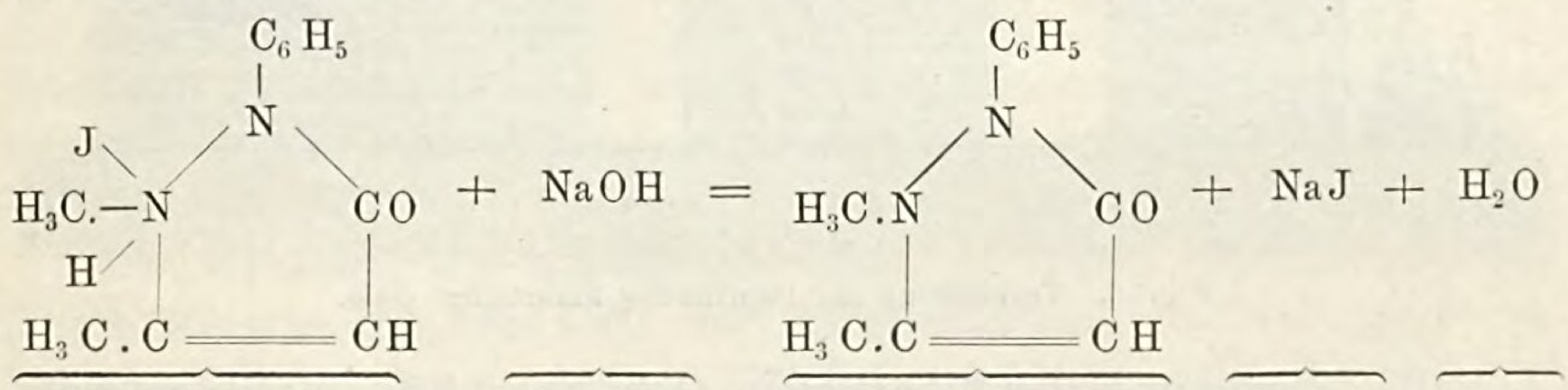
Bei der Vereinigung von Acetessigester mit Phenylhydrazin (s. S. 264) findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserab-

spaltung statt, beim Erhitzen des so entstandenen Phenylhydrazinacetessigesters auch Alkoholaustritt und zugleich Ringschliessung zu dem Pyrazolon:



Acetessigester — Phenylhydrazin — Phenylmethylpyrazolon — Wasser — Alkohol.

Wird das Phenylmethylpyrazolon mit Methyljodid und Methylalkohol als Verdünnungsmittel im Einschlussrohr bei 100 bis 120° einige Stunden lang erhitzt, so lagert sich Methyljodid an das eine Stickstoffatom an, dasselbe wird methylirt, und aus dem entstandenen jodwasserstoffsauren Phenyldimethylpyrazolon lässt sich mit Natronlauge die freie Base, das Phenyldimethylpyrazolon oder Antipyrin abscheiden:



Jodwasserstoffsaures Phenyldimethylpyrazolon — Natriumhydroxyd — Phenyldimethylpyrazolon (Antipyrin) — Natriumjodid — Wasser

Das Antipyrin, $C_{11}H_{12}N_2O$, bildet farblose, tafelförmige, bitter schmeckende Krystalle vom Schmelzpunkt 113°. 1 Th. Antipyrin löst sich in weniger als 1 Th. kalten Wassers, in etwa 1 Th. Weingeist, in 1 Th. Chloroform und in etwa 50 Th. Aether. Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 + 99) giebt mit Gerbsäurelösung eine reichliche weisse Fällung. 2 ccm der wässerigen Antipyrinlösung (1 + 99) werden durch 2 Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen nach dem Erhitzen zum Sieden zugesetzten weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. 2 ccm wässeriger Antipyrinlösung (1 + 999) geben mit 1 Tropfen Ferrichloridlösung eine tiefrothe Färbung, welche auf Zusatz von 10 Tropfen Schwefelsäure in hellgelb übergeht. — Von den Salzen hat das salicylsaure, das **Salipyrin** genannte Antipyrinsalicylat, $C_{11}H_{12}N_2O.C_6H_4(OH)COOH$, eine in Wasser kaum lösliche, bei 91,5° schmelzende Verbindung, medicinische Verwendung gefunden.

VII. Aetherische Oele und Harze.

Aetherische oder flüchtige Oele nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich entweder fertig gebildeter (Rosenöl, Nelkenöl, Pfefferminzöl) oder erst bei der Behandlung mit Wasser entstehender Körper (Bittermandelöl, Senföl), die sich durch kräftigen Geruch, meist hohen Siedepunkt und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen auszeichnen.

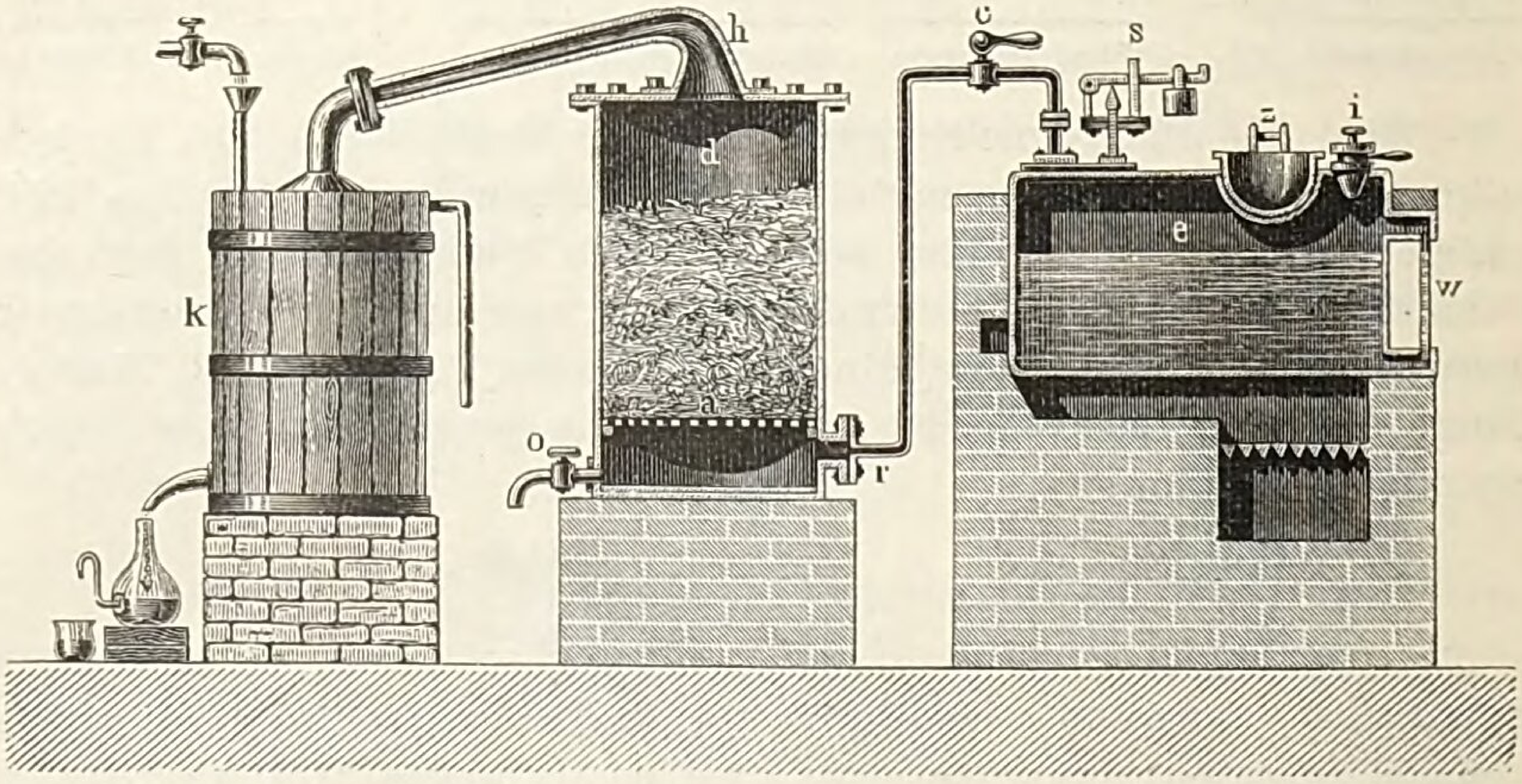


Fig. 76. Vorrichtung zur Gewinnung ätherischer Oele.

Die Gewinnung der ätherischen Oele geschieht entweder durch Destillation der zerkleinerten Pflanzentheile mit gespannten Wasserdämpfen oder durch Ausziehen mittels leicht flüchtiger Flüssigkeiten, die nach dem Verdunsten das Oel zurücklassen, oder durch Pressen (Citronen- und Bergamottöl). Sehr leicht vergängliche ätherische Oele, die sich nach den genannten Verfahren ihrer grossen Zersetzlichkeit wegen nicht gewinnen lassen, bereitet man, indem in grossen, geschlossenen Behältern die Pflanzentheile (besonders Blüthen) über fettem Oel (Olivenöl) aufgestellt werden, welches die Riechstoffe „absorbirt" und später an Alkohol wieder abgiebt.

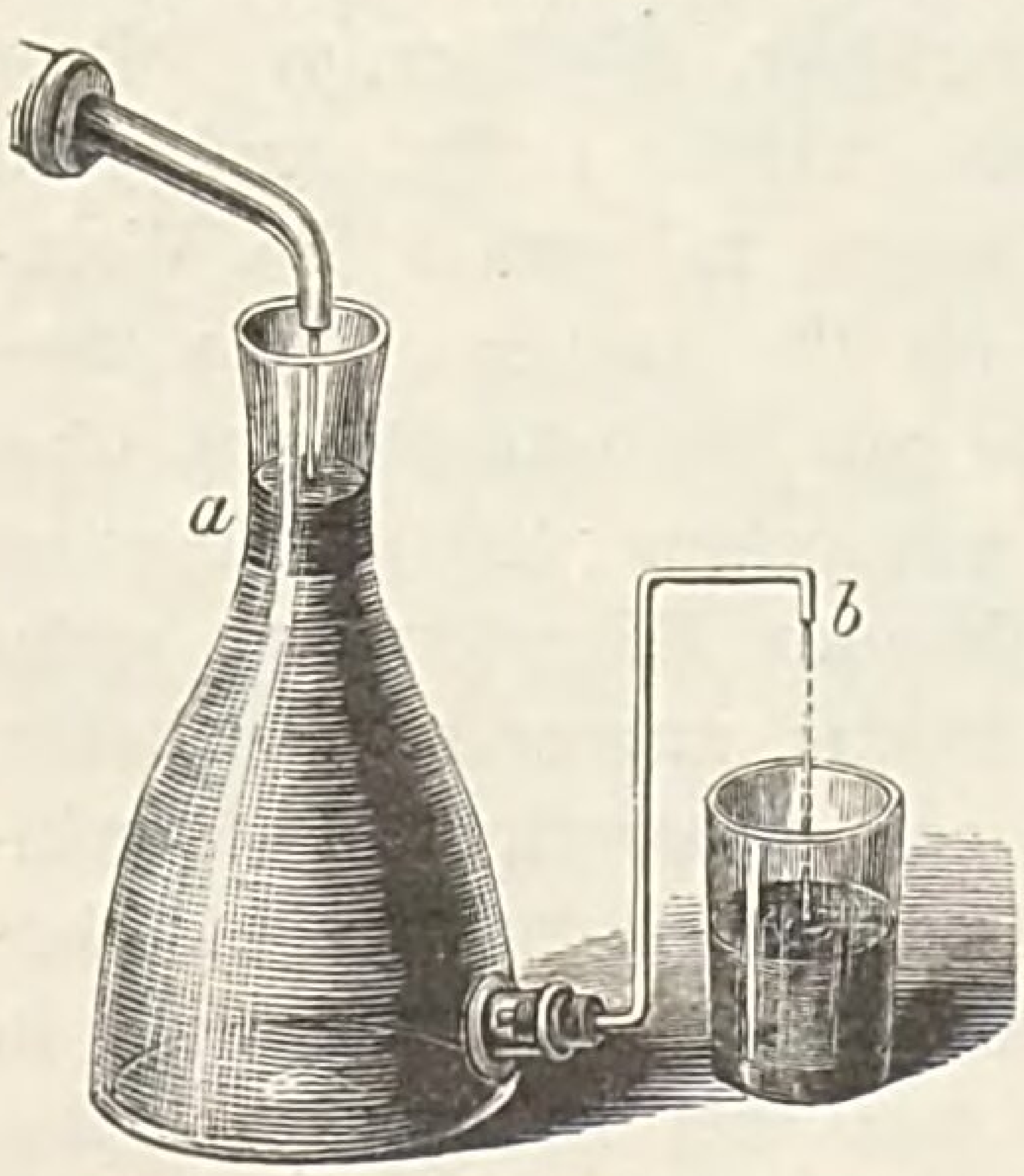


Fig. 77. Florentiner Flasche.

Die Gewinnung der ätherischen Oele durch Dampfdestillation geschieht in Apparaten, wie ein solcher in Fig. 76 abgebildet ist.

In dem Raum e werden Wasserdämpfe entwickelt, die, wenn sie eine hinreichend grosse Spannung erlangt haben, durch Oeffnen des Hahnes c durch das Rohr r in den mit zerkleinerten Pflanzentheilen theilweise angefüllten Raum d eintreten und, mit ätherischem Oele beladen, in dem Kühler k verdichtet werden. Das Destillat fliesst in sog. Florentiner Flaschen (Fig. 77) ab, die eine Trennung des auf dem Wasser schwimmenden Oels a von dem bei b ausfliessenden, noch kleine Mengen Oel gelöst haltenden Wasser gestatten. Letzteres findet in der Regel zu neuen Destillationen Verwendung.

Die ätherischen Oele sind entweder fest oder flüssig, oder sie scheiden sich bei niedrigen Wärmegraden in einen festen und einen flüssigen Antheil. Die bei gewöhnlicher Wärme festen ätherischen Oele nennt man **Kampher**, den festen Antheil der flüssigen auch Stearopten, den flüssig bleibenden Elaeopten.

Zu den **Kampherarten** gehört als pharmaceutisch wichtigster der Laurineen- oder Japankampher, Camphora, $C_{10}H_{16}O$, welcher in allen Theilen des in China und Japan vorkommenden Kampherbaumes, Laurus Camphora, enthalten ist und durch Destillation des zerkleinerten Wurzel- und Stammholzes mit Wasserdämpfen daraus gewonnen wird. Er bildet durchscheinende, körnig-krystallinische Massen, welche eigenartig durchdringend riechen und einen bitterlichen, brennenden Geschmack besitzen. Schmelzpunkt 175°. Von ihm verschieden ist der aus den Höhlungen älterer Stämme von Dryobalanops Camphora auf Sumatra gewonnene Borneokampher, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_{17}.OH$ entspricht. Schmelzpunkt 199°.

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist frisch destillirt farblos. Durch Einwirkung von Luft und Licht nehmen sie eine gelbe bis braune Färbung an, werden dickflüssig und zähe: sie „verharzen“. Einige ätherische Oele, wie Wermuth- und Kamillenöl, sind von Natur aus gefärbt, ersteres grün, letzteres blau; in anderen ätherischen Oelen sind fremdartige Farbstoffe gelöst, so im Bergamottöl Chlorophyll, im Cajeputöl Kupferverbindungen.

Dem polarisirten Licht gegenüber verhalten sich die ätherischen Oele verschieden; einige polarisiren rechts, andere links, einige sind optisch inaktiv.

Von Wasser werden sie meist nur wenig gelöst, leicht von absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten Oelen. Viele ätherische Oele zeigen eine grosse Aufnahmefähigkeit für Brom und Jod. Letzteres wirkt mit grosser Heftigkeit, oft unter Feuererscheinung ein.

Ihrer Zusammensetzung nach theilt man die ätherischen Oele ein in:

1. Sauerstofffreie Oele (Terpene oder Kamphene),
2. sauerstoffhaltige Oele,
3. stickstoffhaltige und
4. schwefelhaltige Oele.

Die wichtigsten Vertreter der ersten Gruppe sind das Terpentinöl, Bergamottöl, Citronenöl, Rosmarinöl, Lavendelöl, welche vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C_{10}H_{16}$ oder $(C_5H_8)_n$ bestehen und nur geringe Mengen sauerstoffhaltiger Bestandtheile enthalten. Bei der zweiten Gruppe ist dies Verhältniss umgekehrt. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile dieser Gruppe erscheinen entweder als Oxydationsstoffe oder als Hydrate der Terpene; sie kennzeichnen sich entweder als Alkohole, als Phenole, Aldehyde oder Ketone oder endlich als Abkömmlinge dieser Verbindungen.

Ein Alkohol ist das den eigenthümlichen Pfefferminzgeruch des Oleum Menthae piperitae bedingende Menthol, $C_9H_{18}CH.OH$; Phenole sind im Nelkenöl (Eugenol) und Thymianöl (Thymol), ein Aldehyd im Bittermandelöl (Benzaldehyd), ein Keton im Oel von Ruta graveolens (Methyl-Nonylketon: $CH_3-CO-C_9H_{19}$), vergl. S. 305, der Abkömmling eines Phenols im Anisöl (Anethol, der Methyläther des p-Allylphenols, $C_6H_4<{}^{OCH_3\,(1)}_{C_3H_5\,(4)}$) enthalten.

Stickstoffhaltige Oele sind bisher nur wenig bekannt (Oele von Nasturtium officinale, Lepidium sativum, Tropaeolum majus), schwefelhaltige Oele kommen besonders in der Familie der Cruciferen vor (Allylsenföl).

Unter der Bezeichnung **Harze**, Resinae, fasst man eine Anzahl Körper zusammen, die meist in Begleitung ätherischer Oele sich in Pflanzentheilen (in besonderen „Harzgängen") finden und zu jenen nahe Beziehungen haben. Ob die Harze aus ätherischen Oelen durch Oxydation oder andere chemische Vorgänge gebildet, oder ob sie als Umwandlungsstoffe von Zellwänden oder von Amylum angesehen werden müssen, ist bisher nicht sicher aufgeklärt. Ein grosser Theil der Harze tritt aus den betreffenden Pflanzentheilen entweder freiwillig aus oder wird durch Einschnitte in die harzführenden Pflanzentheile zum Ausfliessen veranlasst.

Man theilt die Harze je nach ihrer äusseren Beschaffenheit und je nach der Art ihrer Bestandtheile in folgende Gruppen ein:

1. Weichharze oder Balsame,
2. Hartharze,
3. Gummi- oder Schleimharze,
4. fossile Harze.

Die Weichharze oder Balsame enthalten einen grösseren oder geringeren Gehalt an ätherischen Oelen, haben meist eine dickflüssige Beschaffenheit und besitzen einen starken aromatischen

Geruch. Zu den Weichharzen rechnet man den Terpentin, den Copaiva-, Perubalsam und den Styrax. Der Hauptbestandtheil des Perubalsams ist Zimmtsäurebenzyläther (Cinnameïn), $C_6H_5CH{=}CH.C{\overset{=O}{\underset{-O.CH_2.C_6H_5}{}}}$. Im Styrax sind Zimmtsäureäther verschiedener alkoholartiger Körper enthalten.

Die Hartharze enthalten nur Spuren ätherischen Oeles und sind spröde, leicht zerreibliche Massen. Sie besitzen meist saure Reaktion. Es gehören zu den Hartharzen das Fichtenharz, die Benzoë, ferner Dammarharz, Copal, Guajakharz, Jalapenharz, Drachenblut u. s. w.

Unter Gummi- oder Schleimharzen werden Gemenge von Harz, Pflanzenschleim und ätherischem Oel verstanden. Sie liefern mit Wasser zusammengerieben milchartige Flüssigkeiten, da der in Lösung gehende Pflanzenschleim eine gleichmässige Vertheilung des Harzes bewirkt. Beim Behandeln der Gummiharze mit Alkohol wird das Harz gelöst, und der Pflanzenschleim bleibt zurück. Die bekanntesten Gummiharze sind Ammoniacum, Asa foetida, Galbanum, Euphorbium, Myrrha, Gummigutt (Gutti).

Zu den fossilen Harzen, welche als Harze vorweltlicher Pflanzen oder als Verharzungsstoffe des Erdöls an verschiedenen Stellen der Erde und auf dem Grunde des Meeres gefunden werden, gehören der Bernstein (Succinum) und das Erdpech oder Asphalt.

VIII. Glukoside und Bitterstoffe.

Glukoside nennt man eine Anzahl im Pflanzenreich vorkommender Verbindungen, die unter geeigneten Bedingungen (Behandeln mit verdünnten Säuren oder Alkalien, Einwirken von Fermenten) in Glukose und andere Körper gespalten werden. Wir haben bereits mehrere solcher Glukoside kennen gelernt (Amygdalin S. 379, myronsaures Kalium S. 352, Coniferin S. 388, Salicin S. 385) und führen ferner noch folgende an: Aesculin (in der Rinde der Rosskastanie), Arbutin (in den Blättern der Bärentraube, Arctostaphylus uva ursi), Colocynthin (in den Koloquinthen), Glycyrrhizin (in der Süssholzwurzel), Saponin u. s. w.

Die Glukoside sind meist krystallisirbare Verbindungen, die sich entweder in Wasser oder in Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten lösen. Ihre Konstitution ist bisher nur in vereinzelten Fällen ermittelt.

Noch weniger bekannt in chemischer Hinsicht sind im Pflanzenreich weit verbreitete und auch im Thierreich vorkommende, meist krystallisirbare Körper, die einer bestimmten chemischen Gruppe bisher nicht zugewiesen werden konnten und aus Mangel an einem besseren Eintheilungsgrund ihres bitteren Geschmackes wegen vorläufig zu der Gruppe der „Bitterstoffe" zusammengestellt sind. Sie wirken theilweise stark giftig; einige finden als solche arzneiliche Verwendung, andere bedingen die medicinische Wirkung vieler Drogen und daraus hergestellter pharmaceutischer Zubereitungen (Tinkturen, Extrakte).

Zu den Bitterstoffen werden u. a. gerechnet das Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Flores Cinae enthalten), Aloïn (in der Aloë), Kussin oder Kosin, $C_{31}H_{38}O_{10}$ (in den Kussoblüthen), Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kockelskörnern), Quassiin (in dem Quassiaholz), Absynthiin (im Wermuthkraut).

Analyse.

Die chemische Analyse bezweckt die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Körper und beschäftigt sich daher mit der chemischen Zerlegung derselben in einfache Bestandtheile. Handelt es sich hierbei nur um den Nachweis dieser Bestandtheile, mögen dieselben Elemente oder einfachere Verbindungen sein, so spricht man von qualitativer Analyse, während die quantitative Analyse auch zugleich die Bestandtheile der betreffenden Körper nach Gewicht oder Maass bestimmt.

Die qualitative Analyse zerfällt in eine Prüfung der Körper auf trockenem und in eine solche auf nassem Wege. Die Prüfung auf trockenem Wege pflegt zuerst vorgenommen zu werden und wird daher auch als Vorprüfung bezeichnet. Bei dieser Vorprüfung werden die Körper, entweder für sich oder mit anderen Körpern von bekannter Zusammensetzung gemischt, höheren Hitzegraden ausgesetzt. Das Erhitzen geschieht 1. im Glasröhrchen, 2. am Platindraht für sich oder 3. am Platindraht mit Phosphorsalz oder Borax, 4. auf dem Platinblech unter Zusatz von Soda und Salpeter, 5. vor dem Löthrohr.

Prüfung auf trockenem Wege.

1. Erhitzen der Körper im Glasröhrchen.

Tritt hierbei Verkohlung ein, so schliesst man auf die Anwesenheit organischer Substanz. Man beobachtet ferner, ob der Körper schmelzbar, ob er Wasser abgiebt, ob dasselbe sauer oder neutral reagirt, ob ein Sublimat auftritt (Quecksilber), ob sich ammoniakalische oder sauer reagirende Dämpfe entwickeln u. s. w.

2. Erhitzen der Körper am Platindraht für sich.

Bringt man die Körper am Platindraht in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners (Fig. 80), so wird die Flamme durch verschiedene Elemente verschieden gefärbt:

Natrium bewirkt eine Gelbfärbung, die alle anderen Färbungen verdeckt,
Kalium färbt die Flamme violett,
Lithium und Strontium roth,
Baryum und Borsäure grün u. s. w.

Betupft man den geglühten Körper mit Kobaltonitratlösung und glüht ihn von neuem, so deutet eine entstehende Blaufärbung auf Aluminium oder saure Phosphate oder Borate hin, eine Grünfärbung auf Zink und eine Rosafärbung auf Magnesium.

3. Schmelzen der Körper am Platindraht mit Phosphorsalz oder Borax.

Unter Phosphorsalz wird das saure Natrium-Ammoniumphosphat der Formel $NaNH_4H.PO_4$ (S. 148) verstanden. Taucht man den in eine kleine Schlinge endenden erhitzten Platindraht in Phosphorsalz ein und erhitzt den an der Schlinge hängend bleibenden Krystall vorsichtig, so verliert das Phosphorsalz Wasser und Ammoniak, und Natriummetaphosphat hinterbleibt:

$$\underbrace{P\begin{cases}=O\\-OH\\-ONH_4\\-ONa\end{cases}}_{\text{Phosphorsalz}} = \underbrace{P\begin{cases}=O\\=O\\-ONa\end{cases}}_{\text{Natriummetaphosphat}} + \underbrace{H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

Das Natriummetaphosphat schmilzt zu einem klaren, farblosen Glase (Phosphorsalzperle), welches die Schlinge des Platindrahtes ausfüllt und die Eigenschaft besitzt, Metalloxyde unter ganz bestimmten Färbungen zu lösen.

Das Gleiche gilt vom Borax, der beim Erhitzen am Platindraht unter Abgabe von Wasser zunächst sich stark aufbläht und dann ebenfalls zu einem klaren, farblosen Glase (Boraxperle) der Zusammensetzung $Na_2B_4O_7$ schmilzt, welches Metalloxyde unter bestimmten Färbungen aufnimmt. Diese Färbungen sind aber weiterhin davon abhängig, ob das Erhitzen in der Oxydations- oder Reduktionsflamme vorgenommen wird.

An jeder Flamme, mag dieselbe von einer Kerze oder von Leuchtgas unterhalten sein, unterscheidet man drei Theile. Fig. 78 giebt den Längsschnitt einer Kerzenflamme im Bilde wieder, Fig. 79 den Querschnitt einer solchen. Der innere dunkele Theil a ist der nicht leuchtende Kern, welcher unverbrannte Gase enthält; der mittlere Theil b ist die stark leuchtende Hülle, in welcher zufolge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs starke Erhöhung der Temperatur und theilweise Zersetzung der Gase unter Abscheidung von glühendem Kohlenstoff stattfindet. Die äussere Hülle c ist weniger leuchtend, da der von allen

Seiten zugängliche atmosphärische Sauerstoff die vollständige Verbrennung des in dem mittleren Theile der Flamme bis zum Weissglühen erhitzten Kohlenstoffs bewirkt.

Die einzelnen Theile der leuchtenden Flamme wirken ihrer verschiedenen Zusammensetzung entsprechend auch chemisch verschieden auf Körper ein. Sauerstoffhaltige Körper werden durch den mittleren, leuchtenden, weissglühenden Kohlenstoff enthaltenden Theil b reducirt, d. h. es wird ihnen Sauerstoff entzogen. Man nennt daher diesen Theil der leuchtenden Flamme die Reduktionsflamme. Andrerseits werden leicht oxydirbare Körper durch den zu der äusseren Hülle c allseitig hinzutretenden Sauerstoff und die hier herrschende hohe Temperatur oxydirt. Der äussere Theil der leuchtenden Flamme heisst daher Oxydationsflamme. Eine nicht leuchtende Flamme erzielt man, indem man in den inneren Theil der Flamme einen Luftstrom eintreten lässt, wodurch der Kohlenstoff sich nicht mehr im weissglühenden Zustande abscheiden kann, sondern sogleich zu Kohlensäureanhydrid verbrennt.

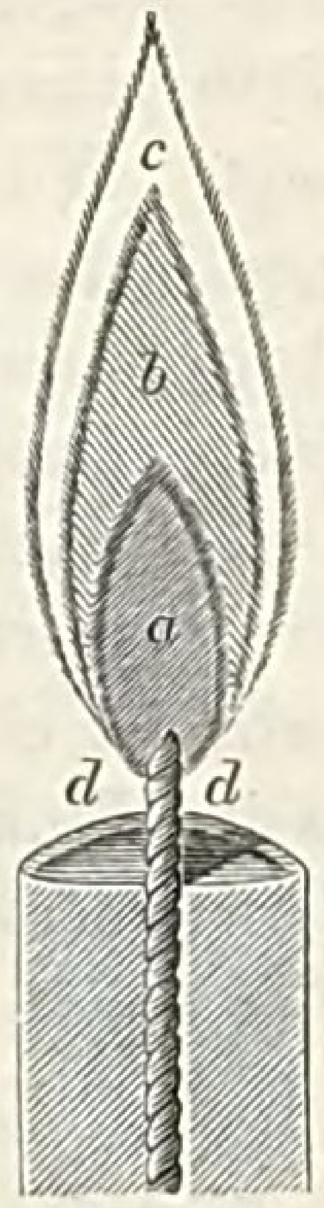


Fig. 78. Längsschnitt einer Kerzenflamme.

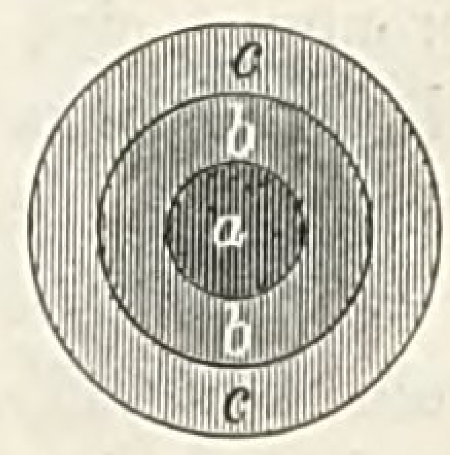


Fig. 79. Querschnitt einer Kerzenflamme.

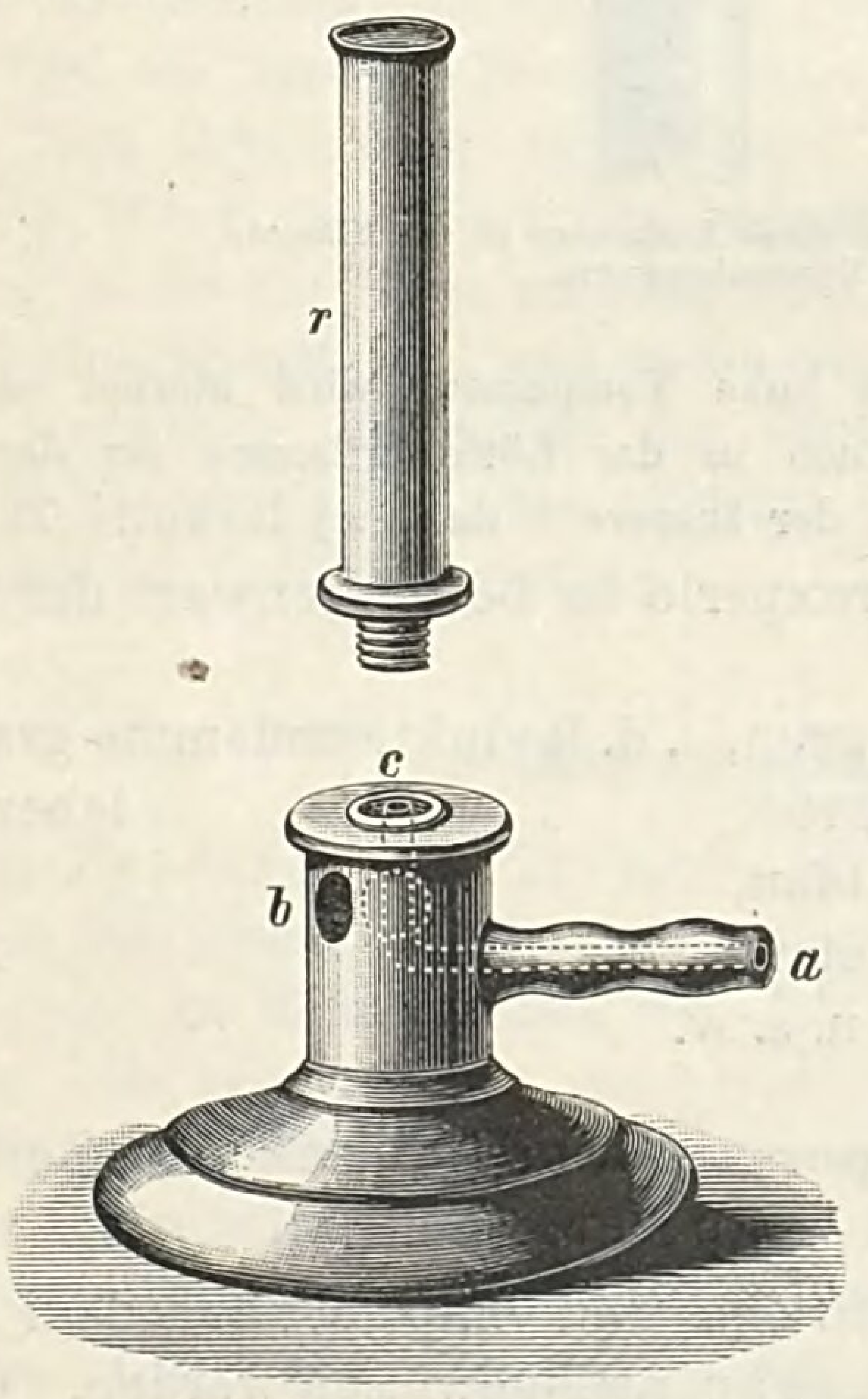


Fig. 80. Bunsenbrenner.

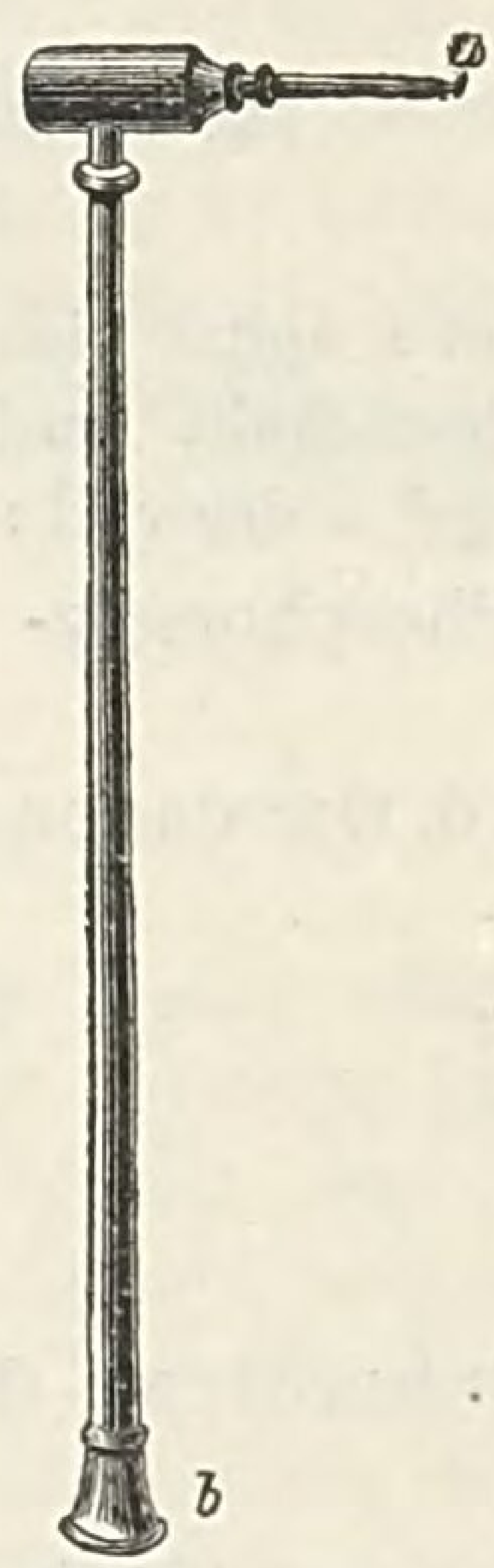


Fig. 81. Löthrohr.

Eine solche nicht leuchtende Flamme wird in dem Bunsenbrenner (Fig. 80) erzeugt. Bei a tritt der Gasstrom ein und gelangt bei c durch drei

feine, sternförmig gruppirte Spalten in das Rohr r. Durch das Ausströmen des Gases bei c wird durch die im äusseren Mantel bei b befindliche Oeffnung atmosphärische Luft eingezogen, die sich im Rohre r mit dem Leuchtgase vermischt und die Verbrennung des Kohlenstoffs bewirkt, ohne dass letzterer zur Abscheidung gelangt. Wird die Oeffnung bei b geschlossen, so wird die Flamme in demselben Augenblicke wieder leuchtend.

Die nicht leuchtende Flamme besitzt zufolge der beschleunigteren Verbrennung eine höhere Temperatur als die leuchtende Flamme. Diese höheren Hitzegrade kann man auch durch direktes Einblasen eines starken Luftstromes mittels des Löthrohrs erzielen.

Das Löthrohr ist ein aus drei Theilen bestehendes rechtwinkliges Metallrohr (Fig. 81), das im Winkel ausgebaucht ist. Bläst man mittels des Löthrohres in den inneren Kern einer leuchtenden Flamme (Fig. 82), so wird letztere seitlich

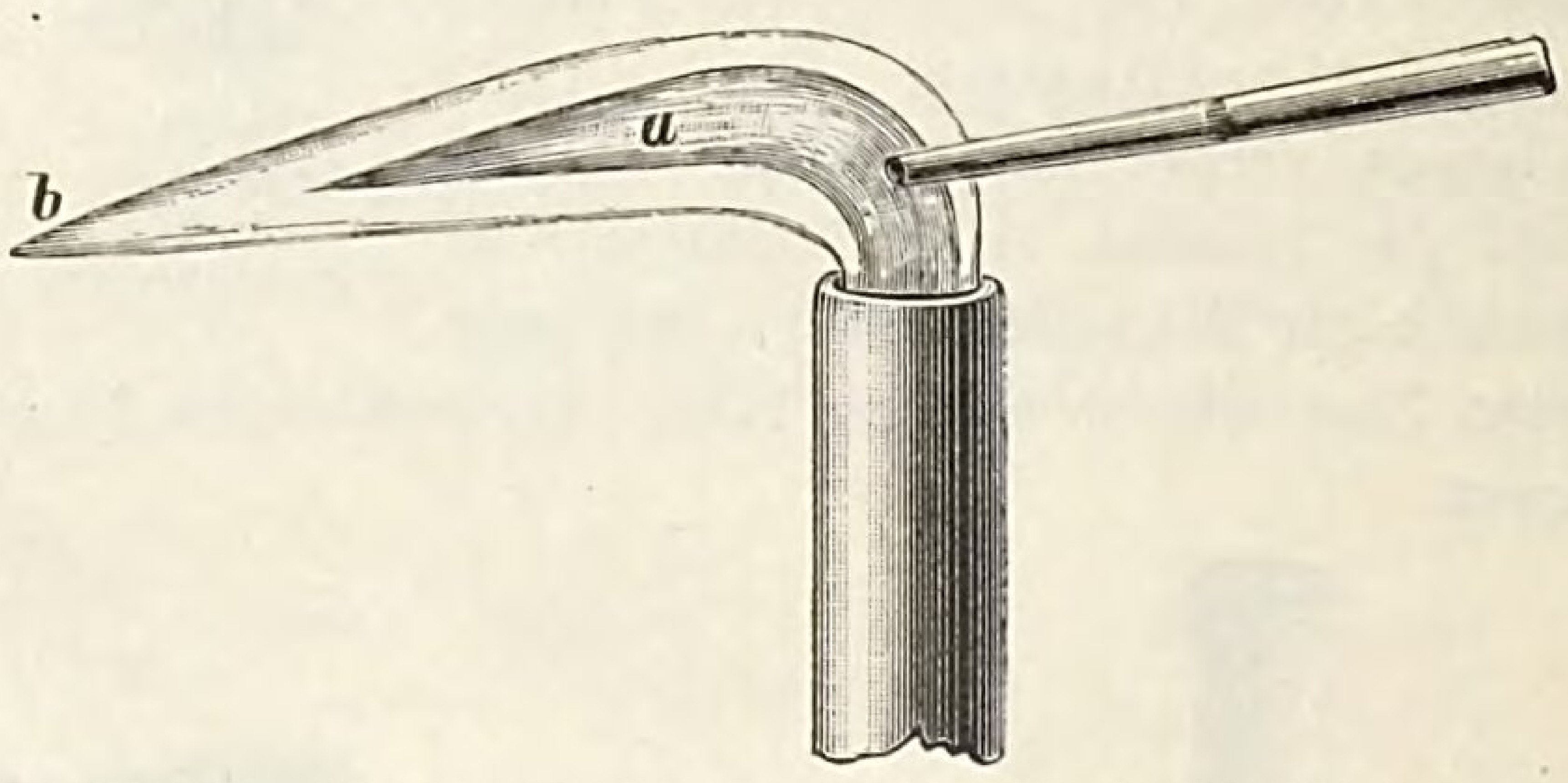


Fig. 82. Blasen mittelst eines Löthrohrs in die Flamme eines Bunsenbrenners.

abgelenkt und spitzt sich zu. Die hohe Temperatur wird hierbei auf einen kleineren Querschnitt verdichtet. Auch in der Löthrohrflamme ist der innere Flammenkegel a der reducirende, der äussere b der oxydirende Theil.

Die Phosphorsalz- oder Boraxperle ist bei Gegenwart der Oxyde von:

Chrom	i. d. Oxydationsflamme	grün,	i. d. Reduktionsflamme		grasgrün,
Kupfer	-	- blaugrün,	-	-	leberbraun,
Kobalt	-	- blau,	-	-	blau,
Mangan	-	- violett,	-	-	farblos

u. s. w.

4. Schmelzen der Körper auf Platinblech mit Soda und Salpeter.

Durch das Schmelzen mit Soda und Salpeter auf dem Platinbleche können Chrom und Mangan nachgewiesen werden. Chromhaltige Körper werden beim Schmelzen mit genannten Stoffen in Chromat (chromsaures Salz) übergeführt, das sich in Wasser mit gelber Farbe löst und auf Zusatz von Bleisalzlösung eine Fällung

von gelbem Bleichromat giebt. Ist Mangan vorhanden, so bildet sich eine blaugrüne Manganschmelze, deren wässerige Lösung in Folge der Bildung von Permanganat (S. 238) alsbald eine rothe Färbung annimmt.

5. Erhitzen der Körper vor dem Löthrohre.

Man bringt zu dem Zwecke den Körper in einer kleinen Vertiefung auf einem Stück Holzkohle unter und lässt die Löthrohrflamme darauf einwirken. Man achtet hierbei auf die Schmelzbarkeit oder Unschmelzbarkeit des Körpers und prüft den Glührückstand auf seine Reaktion: alkalische Reaktion würde einen Hinweis auf salpetersaure oder kohlensaure Salze der Alkalien und alkalischen Erden geben. Tritt Verpuffung ein, so kann auf die Salze der Chlorsäure oder Salpetersäure geschlossen werden, Verflüchtigung unter Verbreitung von Knoblauchgeruch deutet auf Arsen u. s. w. Mischt man den Körper zuvor mit trockener Soda und erhitzt ihn auf Kohle vor dem Löthrohr, so findet häufig Metallreduktion statt, neben welcher Beschläge auf der Kohle (herrührend von Metalloxyden) oft sichtbar werden.

Ist der Beschlag in der Hitze gelb, in der Kälte weiss, so liegt Zink vor, ein brauner Beschlag zeigt Cadmium an, ein gelber und nahe dem Glühkörper befindlicher Blei, ein entfernter gelber Beschlag Wismut. Wird das reducirte Metall vom Magneten angezogen, so ist auf Eisen zu schliessen, Wismut und Antimon geben ein sprödes Metallkorn, und reducirtes Kupfer ist an seiner rothen Farbe kenntlich. Schwärzt der Glührückstand befeuchtetes Silber, so ist Schwefel vorhanden (Sulfate werden auf der Kohle vor dem Löthrohre zu Sulfiden reducirt).

Prüfung auf nassem Wege.

Die Prüfung der Körper auf nassem Wege erstreckt sich auf den Nachweis der Basen einerseits, der Säuren andrerseits. Man bringt zu dem Zwecke den Körper mit Wasser oder Säuren in Lösung oder schmilzt ihn mit Alkali und löst ihn erst dann in Wasser oder Säuren. Man beobachtet nunmehr die auf Zusatz gewisser Körper eintretenden Veränderungen, die in bestimmten Färbungen, in Niederschlägen, in der Entwicklung von Gasen u. s. w. bestehen können. Die zuzusetzenden Körper nennt man Reagenzien und die entstehenden Veränderungen Reaktionen.

Einer Anzahl Basen, bez. Metallen gegenüber äussern gewisse Reagenzien ein gleiches Verhalten, so dass mit den letzteren die

Metalle in einzelne Gruppen zerlegt werden können. Ein solches wichtiges, ja wohl das wichtigste Gruppenreagenz ist der Schwefelwasserstoff (vergl. S. 60).

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Lösung (d. h. durch Mineralsäure sauer gemachter Lösung):

Cadmium, Kupfer, Wismut, Blei, Quecksilber, Silber, ferner Zinn, Antimon, Arsen, Gold

als Sulfide. Von diesen werden die vier letztgenannten Sulfide beim Behandeln mit Schwefelammon gelöst (vergl. Antimon S. 108), während die Sulfide der übrigen Metalle ungelöst bleiben.

Aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung werden durch Schwefelammon, bez. Schwefelwasserstoff

Aluminium, Chrom, Zink, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt

gefällt. Ungefällt bleiben die Alkalimetalle (Kalium, Natrium, Lithium) und die Erdalkalimetalle (Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium).

Nachdem man solcherart eine Trennung der einzelnen Metalle in gewisse Gruppen bewirkt hat, tritt man an die weitere Trennung der einzelnen, derselben Gruppe angehörenden Metalle heran, wofür eine grosse Reihe von Methoden ausgearbeitet ist, an deren Vervollkommnung die analytische Chemie unausgesetzt weiterarbeitet. Ein näheres Eingehen auf diese Methoden kann nicht Gegenstand vorliegender Einführung in die Chemie sein.

Die Methoden zum qualitativen Nachweis chemischer Körper fallen oftmals mit denjenigen der quantitativen Bestimmung zusammen. Meist werden zu einer solchen die betreffenden Metalle oder Säuren in unlöslicher Form aus den Lösungen abgeschieden und die Niederschläge nach dem Trocknen bei einer bestimmten Temperatur oder nach dem Glühen gewogen. Diese Art einer quantitativen chemischen Analyse bezeichnet man als Gewichtsanalyse zum Unterschied von der Maassanalyse, nach welcher quantitative Bestimmungen nach Maass (Volum) vorgenommen werden. Da von der Maassanalyse das Deutsche Arzneibuch bei der Werthbestimmung einer Anzahl Arzneistoffe Gebrauch macht, so soll der Maassanalyse im Folgenden eine kurze Betrachtung gewidmet sein.

Maassanalyse.

Die Maass- oder volumetrische Analyse bestimmt die Menge eines Körpers nach der verbrauchten Anzahl von Kubikcentimetern eines Reagenzes, durch welches eine gewisse Erscheinung (Niederschlag, Farbenveränderung) bedingt und hierdurch der Endpunkt der Reaktion angezeigt wird.

Die bei diesen Bestimmungen gebräuchlichen Reagenzien bestehen in Lösungen von bestimmtem Gehalt und werden Probeflüssigkeiten, volumetrische Lösungen oder Maassflüssigkeiten genannt. Nach dem Namen Titerflüssigkeiten (abgeleitet von dem französischen titre, Gehalt) trägt die Maassanalyse auch die Bezeichnung Titrirmethode.

Mittels dieser Methode bestimmt man:

1. Säuren nach der zur genauen Sättigung nöthigen Menge eines titrirten Alkalis (Acidimetrie).
2. Alkalien, ätzende wie kohlensaure, nach der zur Sättigung nöthigen Menge einer titrirten Säure (Alkalimetrie).
3. Oxydulsalze nach der zur höheren Oxydation erforderlichen Menge eines titrirten Oxydationsmittels, z. B. des Kaliumpermanganats (Oxydationsanalyse).
4. Körper, welche aus Kaliumjodid Jod frei machen (z. B. freies Chlor, Eisenoxydsalze), nach der Menge Natriumthiosulfat, welche das frei werdende Jod zu binden vermag (Jodometrie).
5. Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide nach der Menge Silbernitrat, welche zur vollständigen Fällung derselben nöthig ist; in gleicher Weise das Silber durch die zur Ausfällung nothwendige Menge Kochsalzlösung (Fällungsanalysen).

Acidimetrie und Alkalimetrie werden auch unter der Bezeichnung Sättigungsanalyse zusammengefasst.

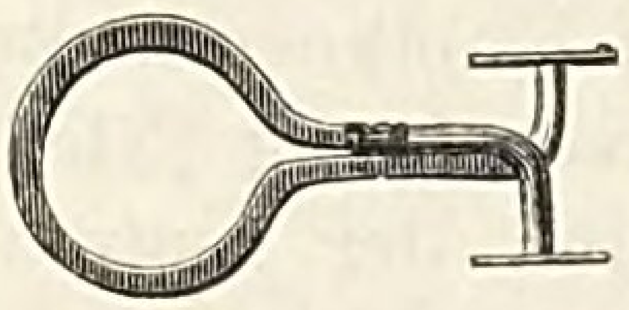
Für das maassanalytische Arbeiten dienen als Maassgefässe: Büretten, Pipetten, Kolben und Cylinder.

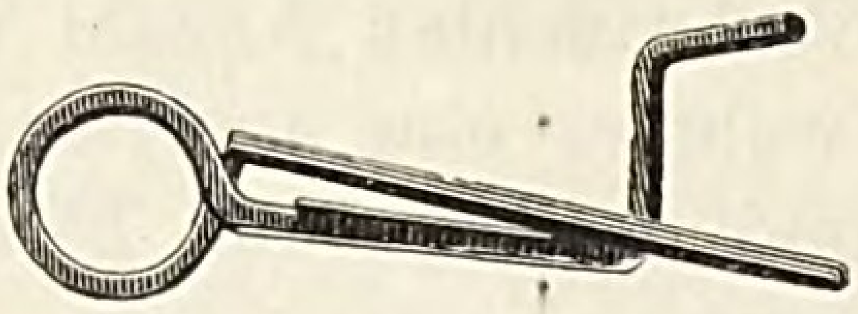
Büretten.

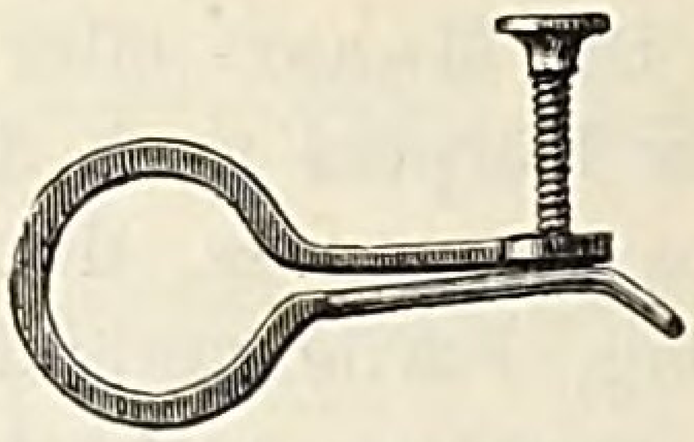
Unter Büretten versteht man einseitig verschliessbare, gegen 12 mm Durchmesser haltende und in der Regel 50 bis 60 cm lange Glasrohre, die eine in Kubikcentimeter (ccm) und $^1/_{10}$ Kubikcentimeter ($^1/_{10}$ ccm) eingetheilte Skala tragen und zum Abmessen der in Reaktion tretenden volumetrischen Lösungen benutzt werden.

Der Verschluss der Büretten wird entweder mittels Gummischlauchs und Quetschhahns (Quetschhahnbüretten) oder mittels

Glashahns (Glashahnbüretten) bewirkt. Fig. 83—85 zeigen verschiedene Formen der gebräuchlicheren Quetschhähne, mit welchen


Fig. 83. Quetschhahn a.


Fig. 84. Quetschhahn b.


Fig. 85. Quetschhahn c.

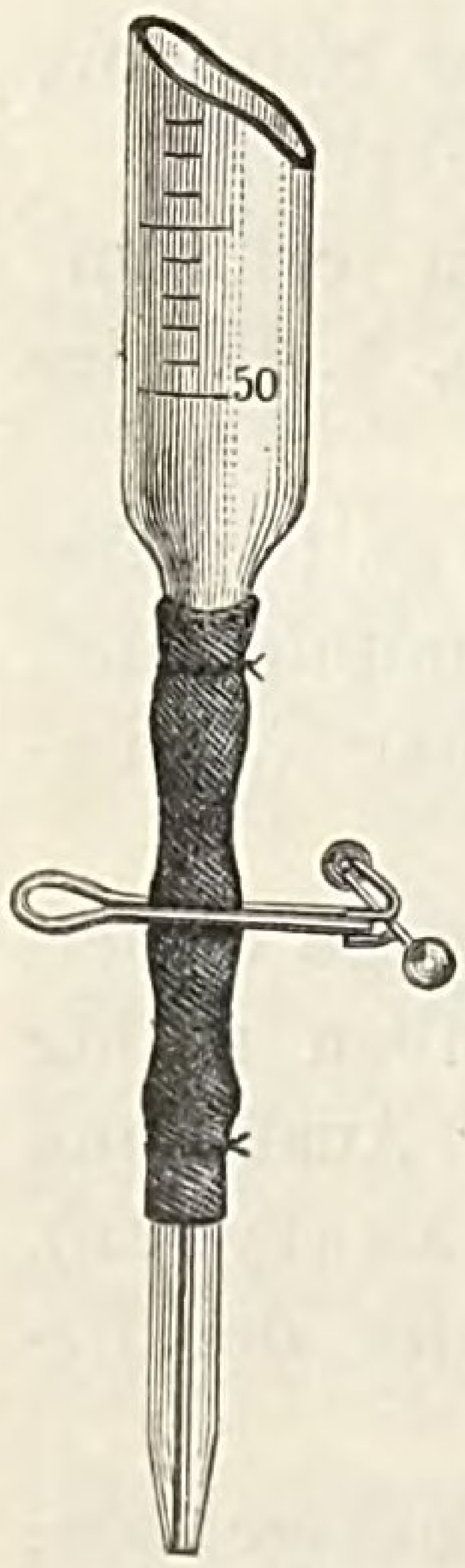
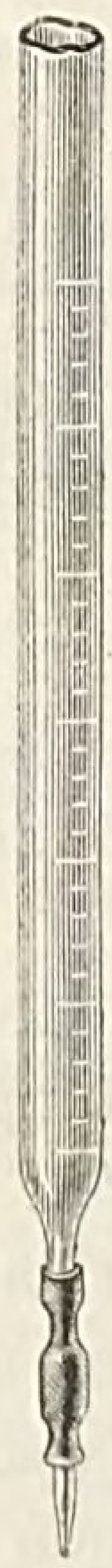
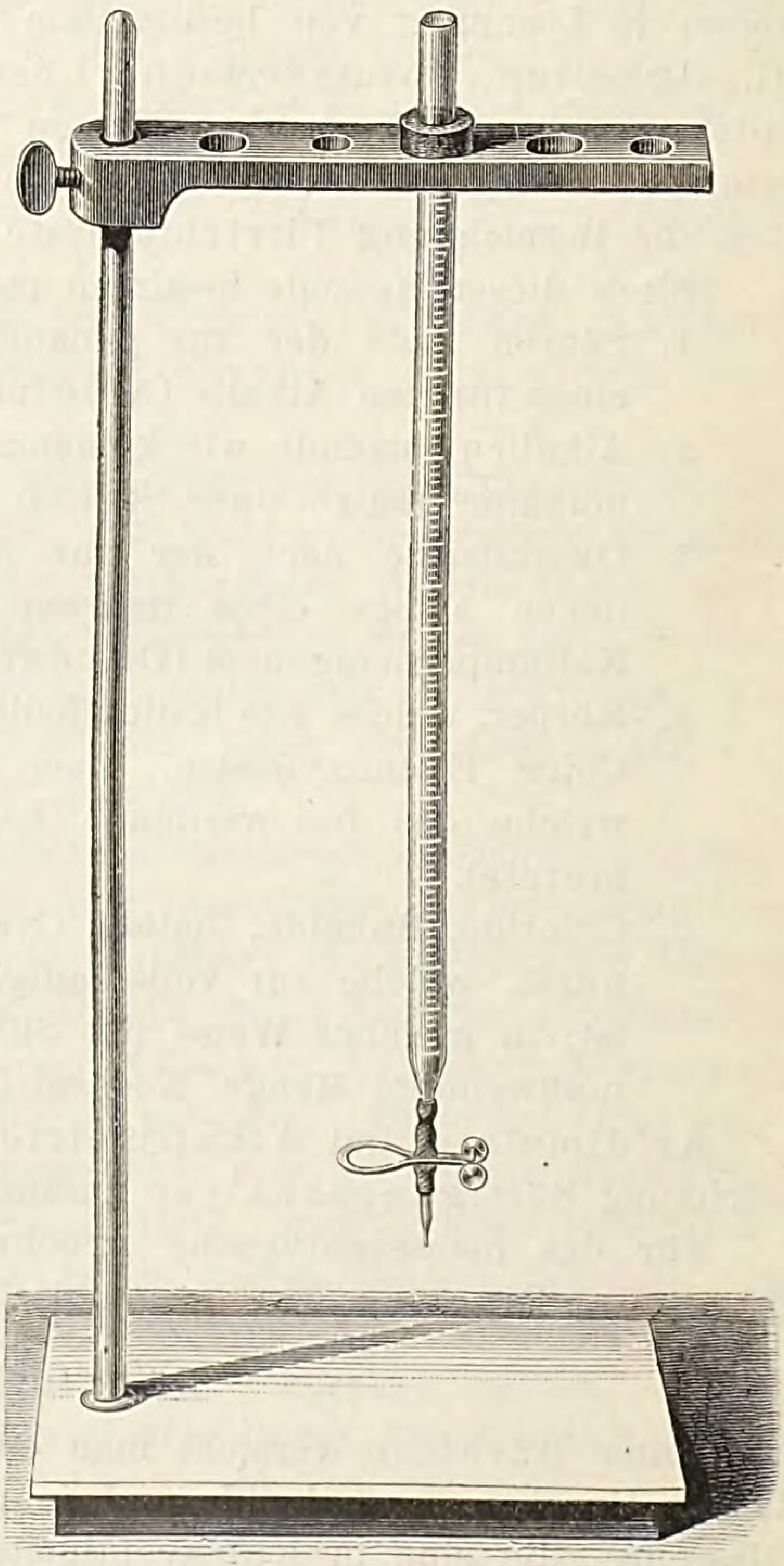


Fig. 86. Verschluss einer Bürette mittelst eines Quetschhahnes.


Fig. 87. Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn.


Fig. 88. Quetschhahnbürette an einem hölzernen Stativ.

der Gummischlauch, wie in Fig. 86 verschlossen wird. Drückt man die beiden Knöpfe des Quetschhahns mit Daumen und Zeigefinger ein

wenig zusammen, so öffnet sich der Gummischlauch und der Inhalt der Bürette tropft aus dem unterhalb des Gummischlauches sich befindenden zugespitzten Glasrohr heraus. Durch Wiederentfernen der Knöpfe von einander kann die Bürette augenblicklich geschlossen werden. Der in Fig. 85 abgebildete Quetschhahn ermöglicht ein Verschliessen und Oeffnen des Gummischlauches durch ein Schraubengewinde. Fig. 87 zeigt eine Quetschhahnbürette ohne Quetschhahn, Fig. 88 eine solche mit Quetschhahn, welche an einem hölzernen Stativ befestigt ist.



Fig. 89. Glashahnbürette.

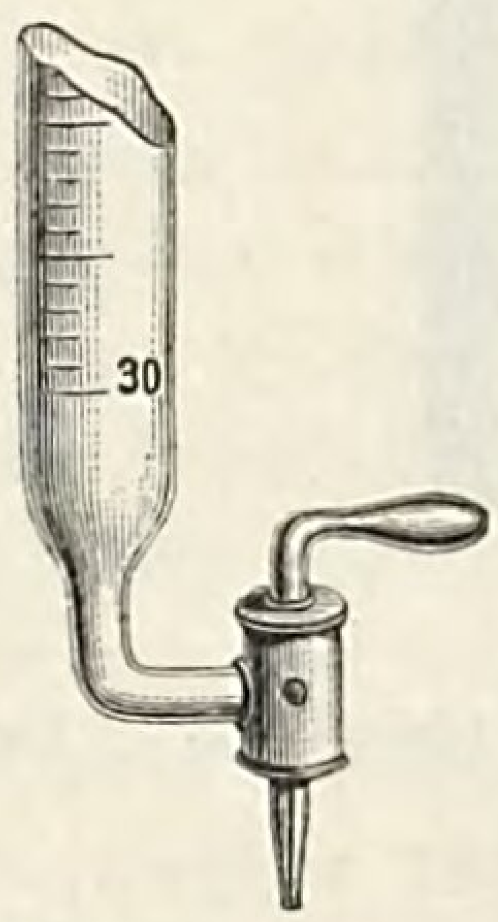


Fig. 90. Glashahnbürette mit seitlichem Hahn.

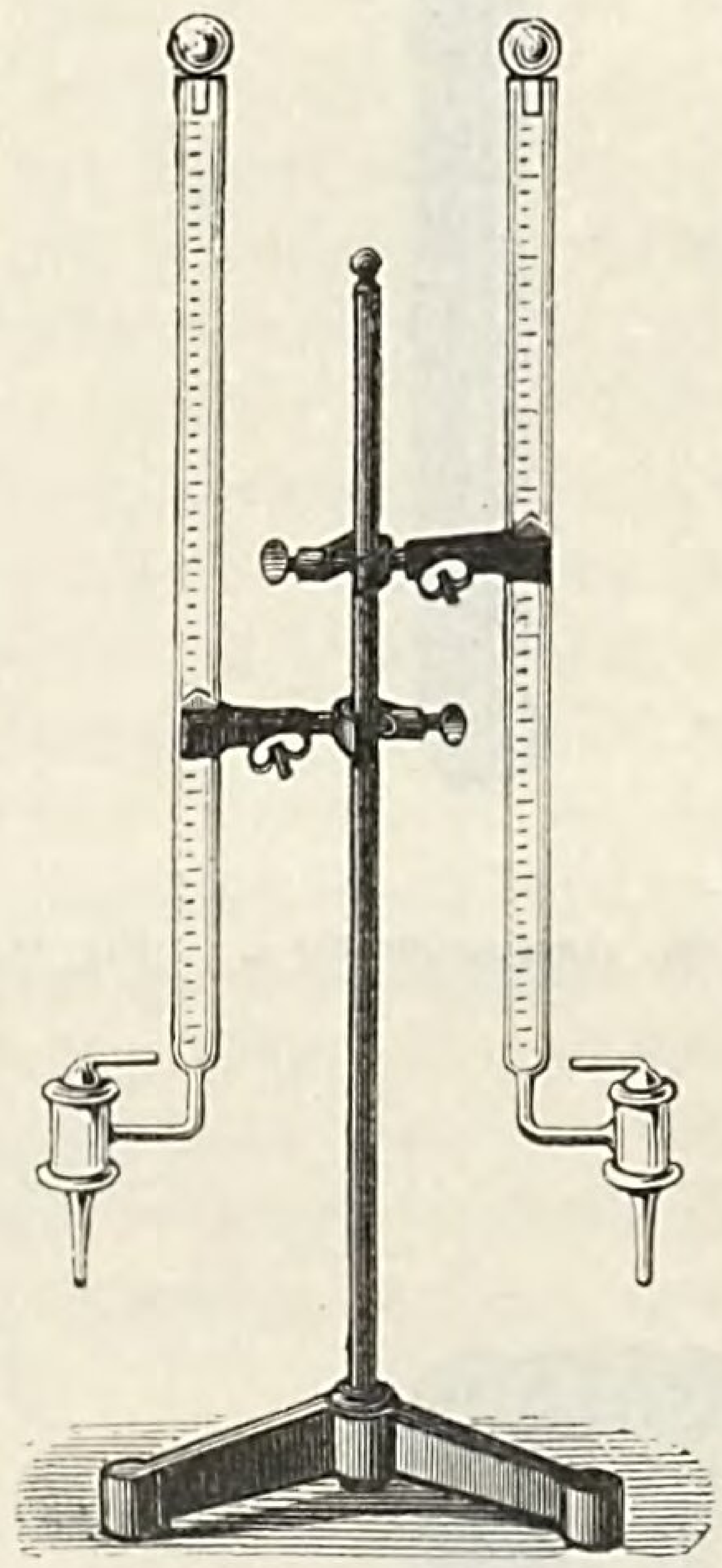


Fig. 91. Glashahnbüretten an einem eisernen Stativ.

Bei den Glashahnbüretten, welche ganz aus Glas bestehen und daher zu allen bei der Maassanalyse in Betracht kommenden Flüssigkeiten benutzt werden können, befindet sich der Glashahn entweder in der Verlängerung des Glasrohrs oder zur Seite desselben (Fig. 89 u. 90). Zum Befestigen der Büretten verwendet man neuerdings mit Vorliebe eiserne Stative, wie ein solches Fig. 91 mit zwei Glashahnbüretten veranschaulicht.

Neben den Ausflussbüretten sind auch Ausgussbüretten in Gebrauch, von welchen Fig. 92 und 93 zwei Formen wiedergeben. Zweckmässig befestigt man diese Ausgussbüretten auf einer hölzernen Unterlage.

Beim Gebrauch dieser Büretten neigt man die erstere Form schwach seitlich und veranlasst hierdurch ein Austropfen der Flüssig-

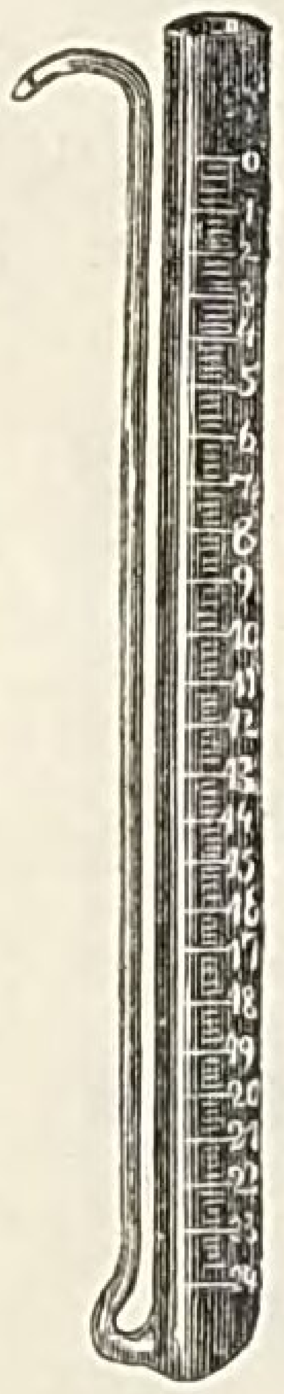


Fig. 92. Ausgussbürette a.

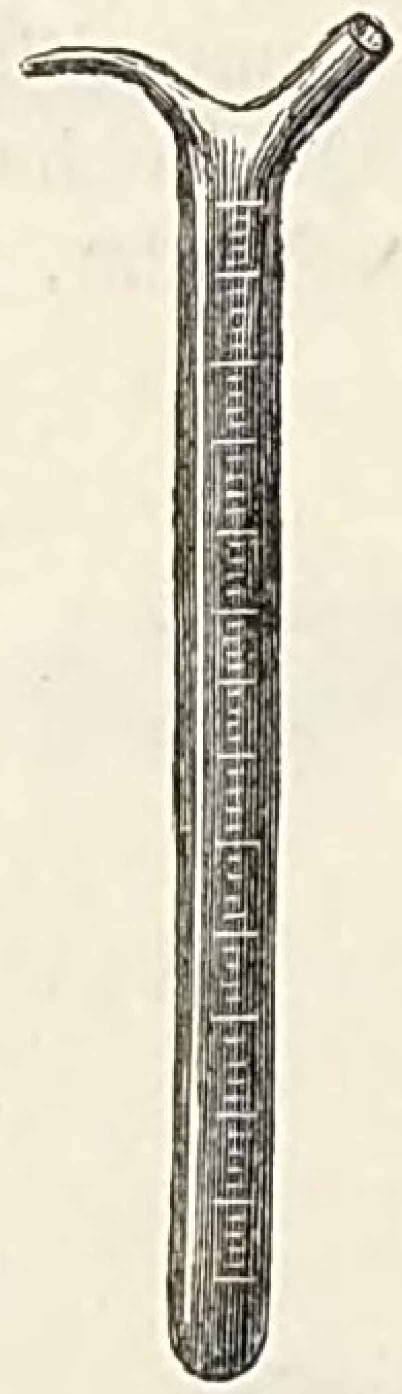


Fig. 93. Ausgussbürette b.

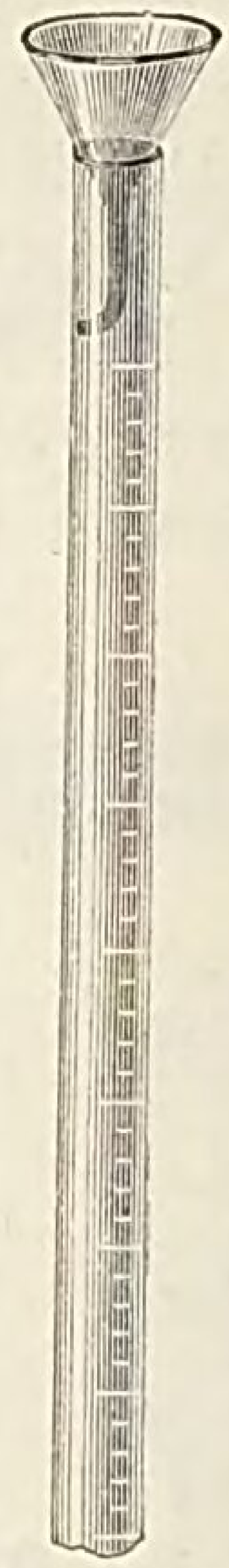


Fig. 94. Füllen der Bürette mittelst Glastrichters.

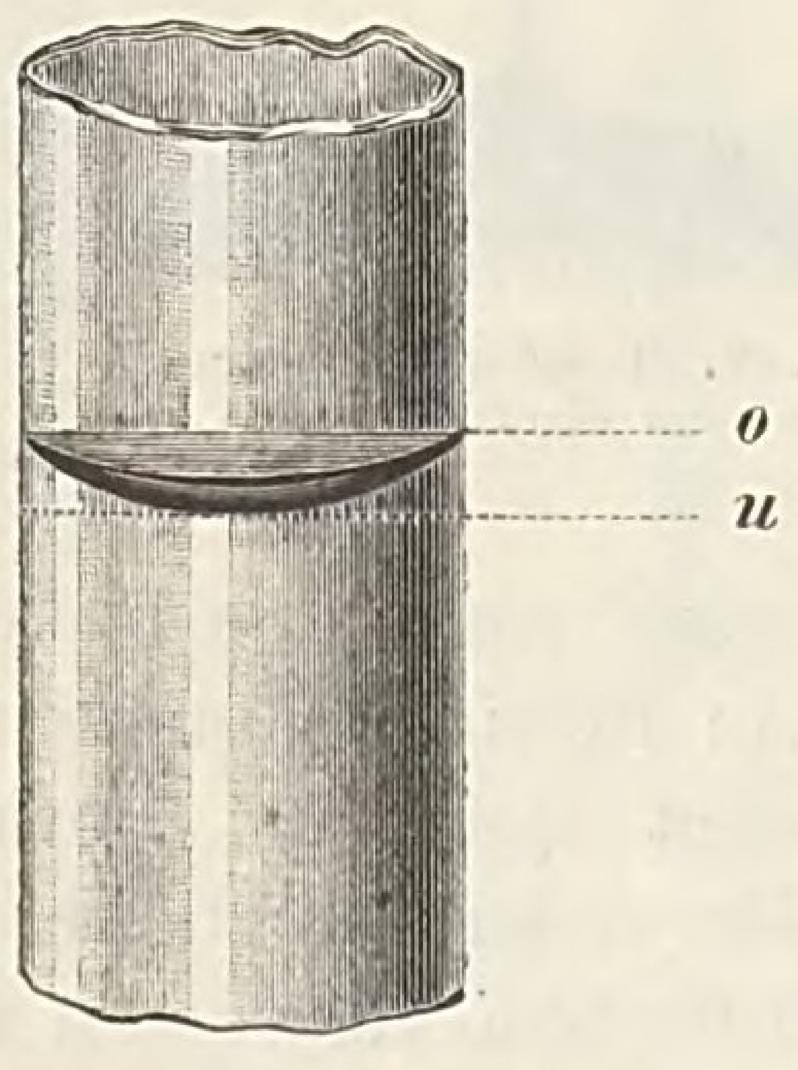


Fig. 95. Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

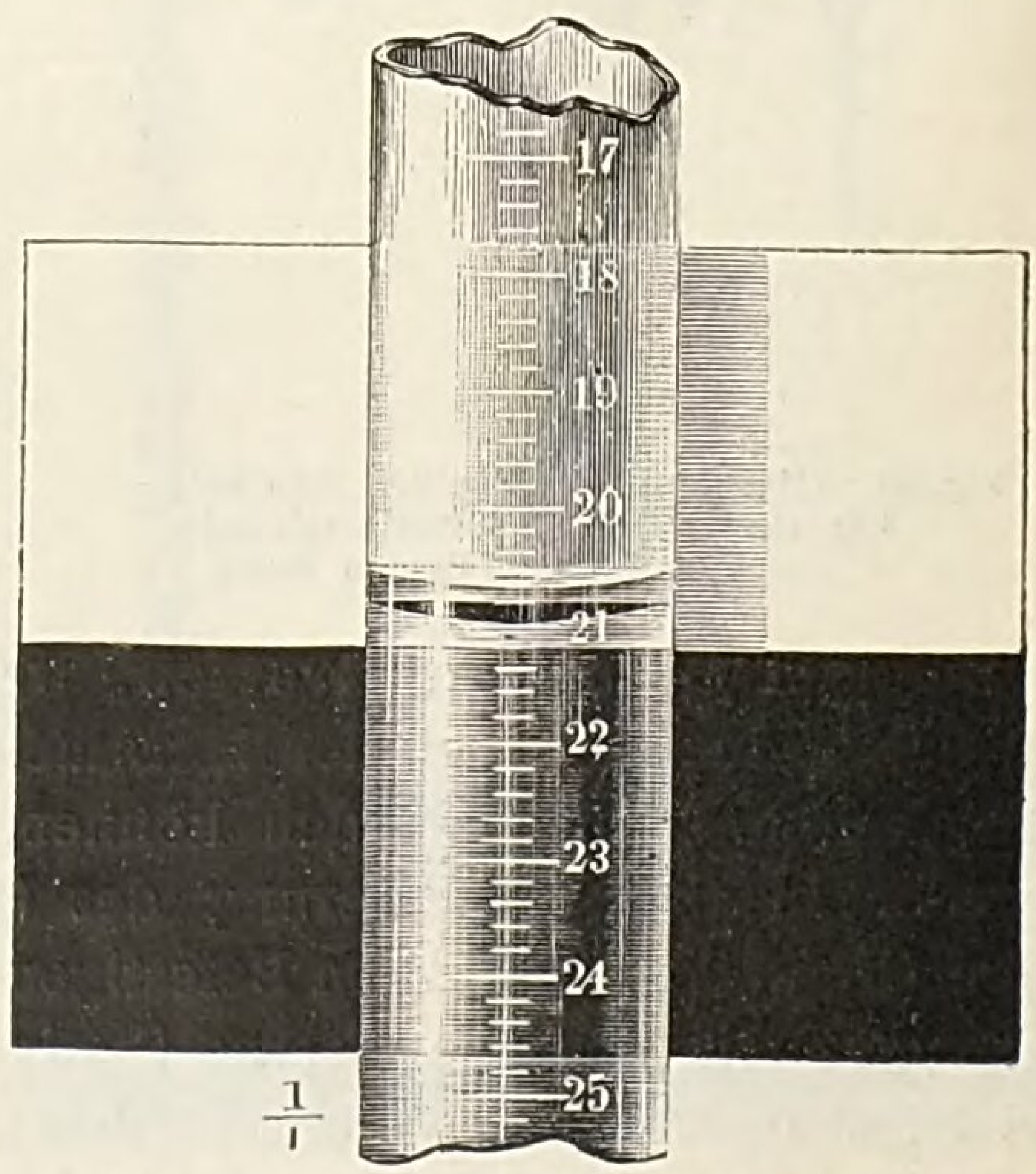


Fig. 96. Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette.

keit aus dem dünneren Schenkel. Bei der zweiten Form der Ausgussbürette verschliesst man die weitere, in der Zeichnung rechts

befindliche Oeffnung mit dem Finger, neigt das Rohr seitlich und bewirkt durch vorsichtiges Heben des Fingers ein Austropfen. — Das Füllen der Büretten geschieht mittels eines Trichterchens, dessen Schwanz derartig gekrümmt ist (Fig. 94), dass die einzugiessende Flüssigkeit an der Wandung der Bürette herabläuft. Hierdurch wird ein Spritzen und die Bildung von störenden Luftblasen vermieden. Vor dem Gebrauch der gefüllten Bürette hat man das Einfülltrichterchen zu entfernen und darauf zu achten, dass die Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette durch nachlaufende Tropfen aus dem oberen, nicht gefüllten Theil nicht mehr verändert wird. Erst dann verzeichnet man den Stand der Flüssigkeit, den dieselbe an der Skala einnimmt. Das Ablesen der Flüssigkeitsoberfläche in der Bürette kann, da jene dem Auge zwei konkave Krümmungen (oben o, unten u, Fig. 95) darbietet, auf zweierlei Weise geschehen. Man ist jedoch allgemein dahin übereingekommen, dass man bei durchsichtigen Flüssigkeiten die untere konkave Krümmung (u), den unteren Meniskus, zum Ablesen wählt, bei undurchsichtigen Flüssigkeiten hingegen, wie bei Kaliumpermanganat- und Jodlösung, den oberen Meniskus. Wichtig für ein richtiges Ablesen ist es, dass die Flüssigkeitsoberfläche und das Auge in derselben horizontalen Ebene liegen. Um ein schärferes Ablesen zu ermöglichen, benutzt man ein halb schwarzes, halb weisses Stück Papier (Fig. 96) und hält dasselbe in der Weise hinter der Flüssigkeitsschicht, dass die schwarze Hälfte sich wenige Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Die untere konkave Krümmung derselben spiegelt sich dann auf der weissen Hinterwand schwarz ab.

Pipetten.

Unter Pipetten versteht man verschieden gestaltete, meist ausgebauchte, zugespitzte Glasrohre, die mit einer Marke versehen sind, bis zu welcher eine bestimmte Anzahl Kubikcentimeter Flüssigkeit aufgesogen werden kann (Fig. 97, 98, 99). Auch bei den Pipetten gilt das bei den Büretten Gesagte: Die Oberfläche der eingesogenen Flüssigkeit muss mit ihrem unteren Meniskus mit der die Anzahl Kubikcentimeter angebenden Marke zusammenfallen. Ausserdem sind die Pipetten so geaicht, dass beim Auslaufen der Flüssigkeit der letzte Tropfen unberücksichtigt bleiben muss. Ein Nachspülen mit Wasser verbietet sich daher von selbst.

Zum Unterschiede von den soeben besprochenen Pipetten, den Vollpipetten, giebt es auch graduirte Pipetten (Messpipetten), welche jedoch nur verhältnissmässig selten in Gebrauch gezogen werden.

Kolben und Cylinder.

Die Maasskolben und Maasscylinder werden zur Herstellung grösserer Mengen von Maassflüssigkeiten benutzt. Man bevorzugt hierzu besonders die Maasskolben (Fig. 100), da bei diesen die den

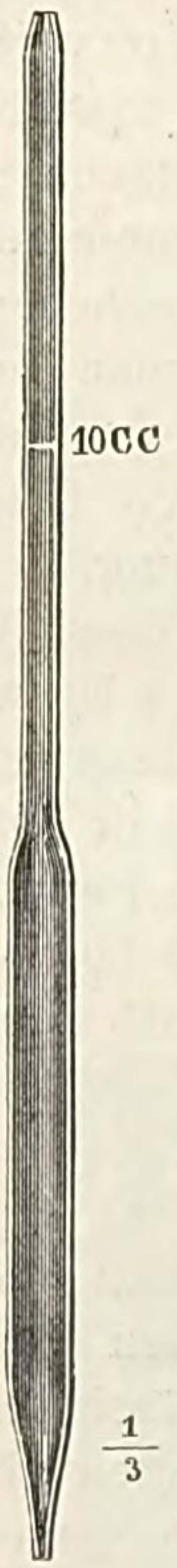


Fig. 97. Pipette a.

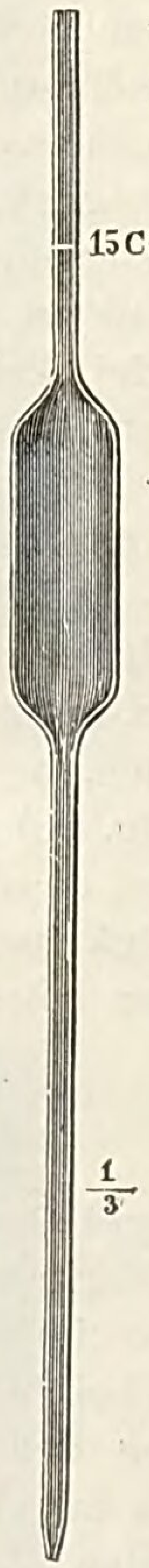


Fig. 98. Pipette b.

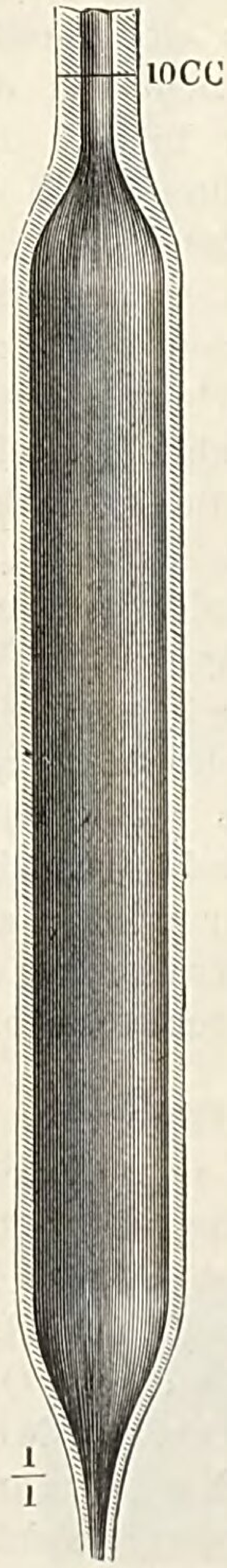
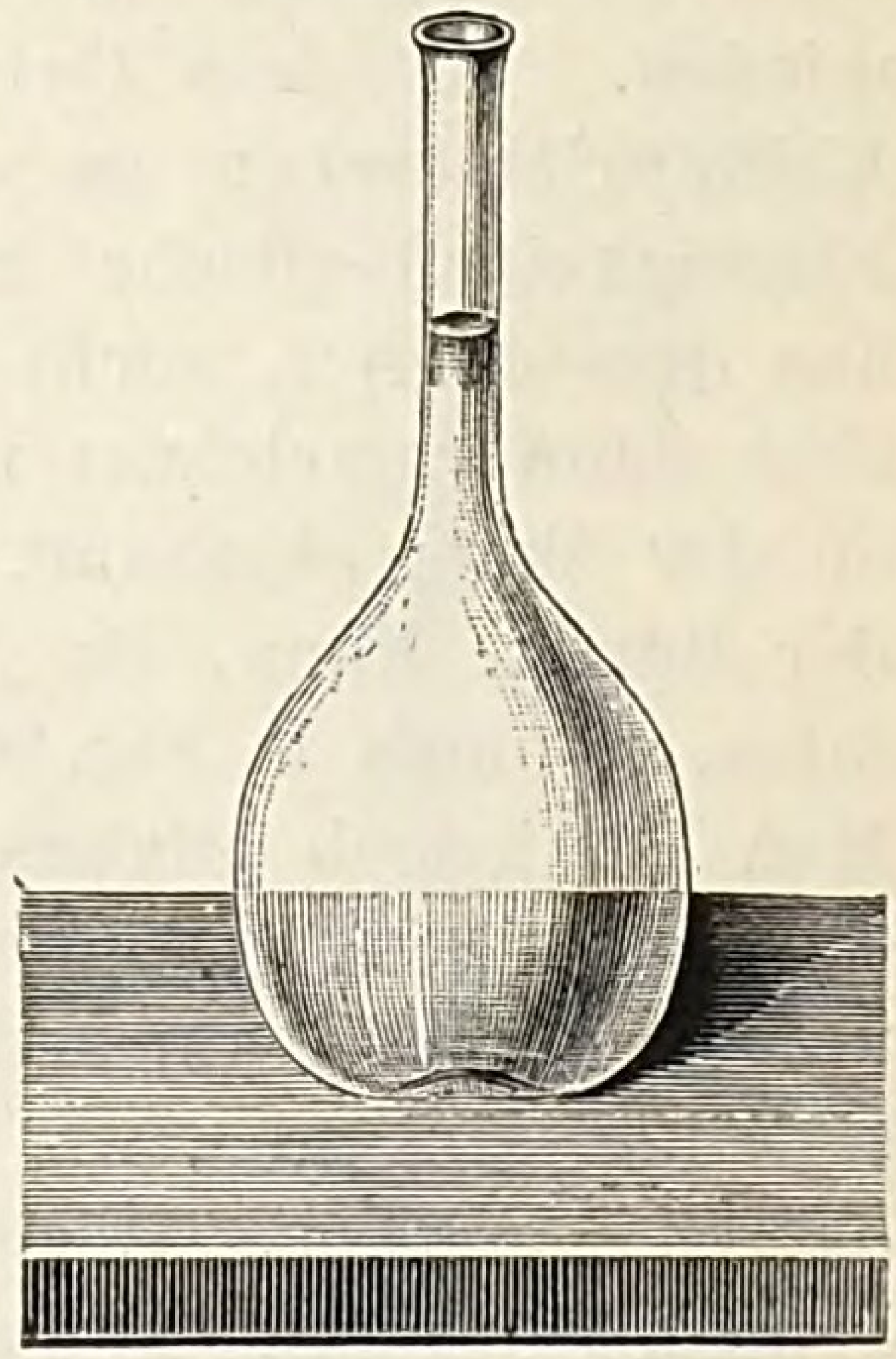


Fig. 99. Pipette c.


Fig. 100. Maasskolben.

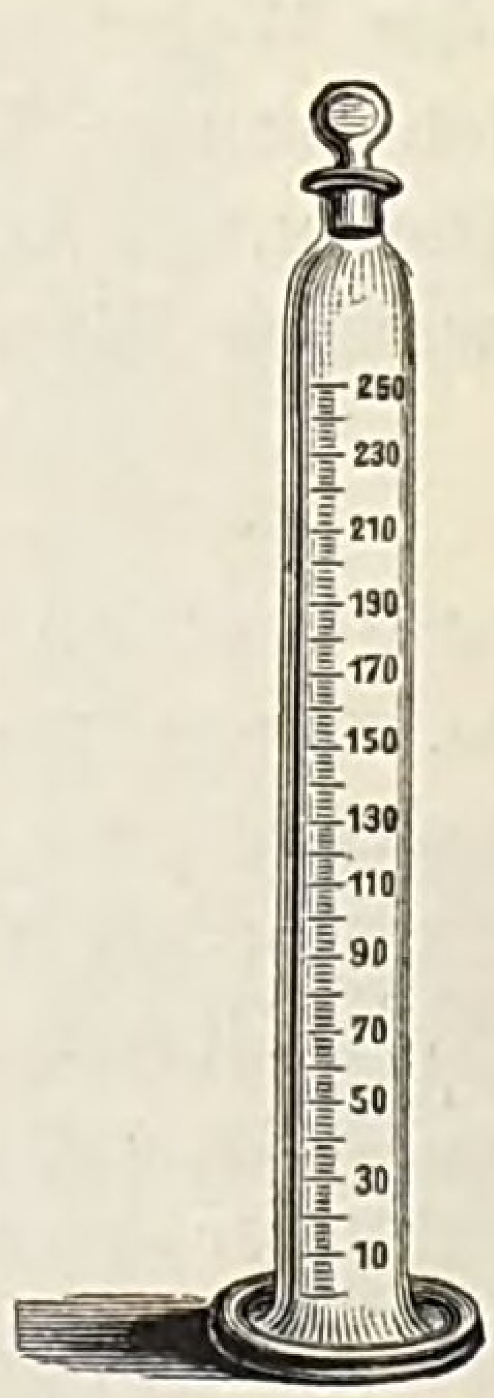


Fig. 101. Maasscylinder.

Inhalt nach Kubikcentimetern angebende Marke in dem Hals des Kolbens sich befindet. Die Flüssigkeitsoberfläche hat hierdurch einen geringeren Durchmesser als in den Maasscylindern (Fig. 101) und gestattet daher ein schärferes Einstellen.

Herstellung der Maassflüssigkeiten.

Die Maassflüssigkeiten werden nach ihrem Gehalte an reaktionsfähiger Verbindung in solche mit empirischem Gehalt und in Normalflüssigkeiten (Normallösungen) unterschieden. Die Maassflüssigkeiten mit empirischem Gehalt enthalten eine bestimmte Menge des wirksamen Körpers, welche in bestimmte Beziehung zu der Menge des zu prüfenden Körpers gebracht ist, z. B. 1 ccm Maassflüssigkeit entspricht bei Anwendung von 10 g Untersuchungskörper 1 Proc. des betreffenden Werthes.

Die Normallösungen enthalten eine zum Atom-, bez. Molekulargewicht des wirksamen Körpers in einem einfachen Verhältniss stehende Menge, und zwar stellt man die Normallösungen derartig, dass im Liter (1000 Kubikcentimeter) das Grammgewicht eines Aequivalentes der Verbindung oder eines Theiles desselben ($^1/_{10}$, $^1/_{100}$) enthalten ist. In letzterem Falle heisst die Lösung Zehntel-Normal oder Hundertstel-Normal.

Das Aequivalent der Salzsäure, HCl, ist gleich $1 + 35{,}5 = 36{,}5$; unter Normal-Salzsäure wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 36,5 g HCl oder 146 g der officinellen 25 procentigen Salzsäure vom spec. Gew. 1,124 enthält.

Das Aequivalent des Kaliumhydroxyds, KOH, ist gleich $39 + 16 + 1 = 56$; unter Normal-Kalilauge wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 56 g Kaliumhydroxyd enthält.

Das Aequivalent des Silbernitrats, $AgNO_3$, ist gleich $108 + 14 + 48 = 170$; unter Zehntel-Normal-Silberlösung wird daher eine Flüssigkeit verstanden, von welcher 1 Liter 17 g Silbernitrat enthält.

Bringt man eine gleiche Anzahl Kubikcentimeter Normal-Salzsäure und Normal-Kalilauge zusammen, so findet, da Salzsäure und Kaliumhydroxyd in ihren Aequivalenten auf einander einwirken:

$$HCl + KOH = KCl + H_2O$$

eine völlige Sättigung statt.

Verwendet man an Stelle der Salzsäure Schwefelsäure zur Sättigung von Kaliumhydroxyd, so kommen zur vollständigen Sättigung folgende Verhältnisse in Betracht:

$$H_2SO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Man würde also bei Verwendung einer Normal-Schwefelsäure, welche $H_2SO_4 = 2 + 32 + 64 = 98$ g im Liter enthält, zur Sättigung von beispielsweise 10 ccm 20 ccm Normal-Kalilauge in Anwendung bringen müssen. Man hat der Bequemlichkeit halber diese

Verhältnisse derartig vereinfacht, dass man bei zweibasischen Säuren, wie die Schwefelsäure ist, nur das halbe Aequivalent, also $^{98}/_2$ g auf 1 Liter verwendet. Es werden dann 10 ccm Normal-Schwefelsäure auch 10 ccm Normal-Kalilauge entsprechen.

Unter Normallösung in diesem erweiterten Sinne versteht man also die Flüssigkeit, von welcher 1 Liter das Grammgewicht eines **ein** Wasserstoffatom ersetzbaren Aequivalentes der Verbindung enthält.

Die Herstellung der Maassflüssigkeiten muss mit grosser Sorgfalt geschehen. Man hat sich zuvor von der Reinheit des betreffenden Körpers zu überzeugen, das Abwägen desselben so genau wie möglich vorzunehmen, den Körper zunächst in einer kleineren Menge Flüssigkeit zu lösen und dann erst bis zu dem bestimmten Volumen bei einer Temperatur von 15° die Lösung aufzufüllen. Eine öftere Nachprüfung des Titers ist durchaus nothwendig und besonders dann auszuführen, wenn die betreffende Maassflüssigkeit längere Zeit ausser Gebrauch war, da trotz sorgfältiger Aufbewahrung viele Maassflüssigkeiten Veränderungen unterliegen.

Sättigungsanalysen.

Die Sättigungsanalysen zerfallen, wie bereits erwähnt, in acidimetrische und alkalimetrische, und gründen sich darauf, dass Säuren und Alkalien sich sättigen. Säuren einerseits und Alkalien andererseits reagiren auf Farbstofflösungen auf verschiedene Weise: Säuren röthen den blauen Lackmusfarbstoff, während ein Ueberschuss an Alkalien den letzteren wieder herstellen; Phenolphtaleïnlösung (S. 391) wird durch Alkalien geröthet, durch Säuren nicht verändert. Diese Einwirkung auf Farbstofflösungen ist eine so scharfe, dass die geringsten Mengen eines Ueberschusses von Säure, bez. Alkali durch derartige Farbenveränderungen festgestellt werden können. Bringt man daher Säure mit Alkali bei Gegenwart einer Farbstoff gebenden Lösung zusammen, so zeigt letztere die vollzogene Sättigung auf das schärfste an. Man nennt daher derartige Färbungen erzeugende Körper Indikatoren. Ausser Lackmus- und Phenolphtaleïnlösung (1 Th. Phenolphtaleïn in 100 Th. verdünnten Weingeistes gelöst) werden Cochenilletinktur, Rosolsäurelösung, Kaliumchromatlösung (bei Fällungsanalysen) u. s. w. als Indikatoren benutzt.

Bei der Oxydationsanalyse und bei der Jodometrie dienen die reagirenden Körper selbst, in ersterem Falle Kaliumpermanganat, in letzterem Jod, durch eintretende Entfärbung als Indikatoren.

Die Ausführung von Sättigungsanalysen mag an folgenden Beispielen erörtert sein:

1. In einer Kalilauge von unbestimmtem Gehalt soll die in 6 Litern enthaltene Menge Kaliumhydroxyd bestimmt werden.

Man misst mit einer Pipette 10 ccm der betreffenden Kalilauge ab, giebt dieselbe in ein Becherglas oder ein Kölbchen (Erlenmeyer), fügt einige Tropfen Lackmuslösung oder Phenolphtaleïnlösung hinzu, wodurch in ersterem Falle die Flüssigkeit dunkelblau, in letzterem Falle roth erscheint, und lässt, indem man das Becherglas (Kölbchen) mit der rechten Hand in kreisender Bewegung erhält, aus einer Bürette, deren Hahn man mit der linken Hand öffnet, soviel Kubikcentimeter Normal-Salzsäure heraustropfen, bis die Sättigung der Kalilauge durch Salzsäure eine vollständige ist. Bei Verwendung von Lackmuslösung macht sich dieser Punkt bemerkbar an dem plötzlichen Uebergang der dunkelblauen Färbung in eine zwiebelrothe, bei Phenolphtaleïnlösung verschwindet bei erfolgter Sättigung plötzlich die rothe Färbung. Um diesen Punkt zu erreichen, sind in dem gegebenen Fall 7,3 ccm Normal-Salzsäure erforderlich. Da diese 7,3 ccm Normal-Salzsäure einer gleichen Anzahl Kubikcentimeter Normal-Kalilauge entsprechen, und da in 1 ccm der letzteren 0,056 g KOH (1 Liter = 56 g) enthalten sind, so berechnet sich der Gehalt bei 7,3 ccm auf 0,056 . 7,3 = 0,4088 g.

In 10 ccm der geprüften Kalilauge sind daher 0,4088 g KOH enthalten, in 6 Litern daher 0,4088 . 600 = 245,28 g.

2. In einer verdünnten Schwefelsäure von unbekanntem Gehalt soll der Procentgehalt an H_2SO_4 bestimmt werden.

Man wiegt 10 g der zu prüfenden Schwefelsäure ab, verdünnt mit etwas Wasser, versetzt mit Lackmus- oder Phenolphtaleïnlösung und tropft aus einer Bürette so lange Normal-Kalilauge hinzu, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit (bei Verwendung von Lackmus) in ein Zwiebelroth übergegangen ist, oder bis die farblose Lösung (bei Verwendung von Phenolphtaleïn) plötzlich roth gefärbt erscheint. Werden hierzu 13,4 ccm Normal-Kalilauge gebraucht, so berechnet sich der Gehalt der verdünnten Schwefelsäure wie folgt: 13,4 ccm Normal-Kalilauge entsprechen einer gleichen Anzahl Kubikcentimeter Normal-Schwefelsäure. 1 ccm der letzteren enthält 0,049 g H_2SO_4 (1 Liter = $^{98}/_2$ g), demnach die 13,4 ccm = 0,049 . 13,4 = 0,6566 g.

In 10 g der geprüften Schwefelsäure sind 0,6566 g H_2SO_4 enthalten. Der Procentgehalt derselben beträgt daher 6,566 Proc.

3. Eine durch Natriumsulfat verunreinigte calcinirte Soda soll auf den Gehalt an letzterer geprüft werden.

Um Carbonate zu bestimmen, übersättigt man zweckmässig mit einer Normalsäure, erwärmt bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure auf dem Wasserbade und titrirt den Ueberschuss der verwendeten Normalsäure zurück.

Man wiegt 1 g des verunreinigten Natriumcarbonats ab, löst in 10 g Wasser, versetzt mit 20 ccm Normal-Schwefelsäure und erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Hierauf titrirt man nach Hinzufügung eines Indikators mit Normal-Kalilauge bis zur Sättigung der überschüssigen Schwefelsäure.

Verbraucht man hierzu 4,5 ccm Normal-Kalilauge, so haben von den 20 ccm Normal-Schwefelsäure 20 — 4,5 = 15,5 ccm zur Sättigung des Natriumcarbonats gedient. 1 ccm Normal-Schwefelsäure entspricht 0,053 g Na_2CO_3 [Na_2CO_3=106*), das maassanalytische Aequivalent beträgt daher 53], die verbrauchten 15,5 ccm = 0,053 . 15,5 = 0,8215 g. In der verunreinigten calcinirten Soda sind demnach 82,15 Proc. Na_2CO_3 enthalten.

Oxydations- und Reduktionsanalyse.

Diese Bestimmungen gründen sich darauf, dass leicht Sauerstoff aufnehmende Verbindungen andere Körper, welche denselben leicht abgeben, reduciren. Kennt man den Gehalt der oxydirenden oder reducirenden Flüssigkeit, so kann man aus der verbrauchten Menge derselben auch die Menge des der Oxydation bez. Reduktion unterworfenen Körpers berechnen.

Als Oxydationsmittel kommt hier besonders das Kaliumpermanganat in Betracht. Dasselbe führt z. B. Eisenoxydulsalzlösungen in Eisenoxydsalzlösungen über, wobei es entfärbt wird. Man nimmt die Bestimmung am besten in schwefelsaurer Lösung vor. Das Kaliumpermanganat wirkt auf Ferrosulfat bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung ein:

$$\underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kaliumpermanganat}} + \underbrace{10\,FeSO_4}_{\text{Ferrosulfat}} + \underbrace{8\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}}$$

$$= \underbrace{5\,Fe_2(SO_4)_3}_{\text{Ferrisulfat}} + \underbrace{2\,MnSO_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{8\,H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Die Ausführung geschieht in der Weise, dass man zu der zu prüfenden Eisenoxydulsalzlösung nach dem Hinzufügen von Schwefelsäure aus einer Bürette Kaliumpermanganatlösung so lange hinzufliessen lässt, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet. Sie bleibt bestehen, wenn sämmtliches Eisenoxydulsalz in Oxydsalz übergeführt ist.

Die Kaliumpermanganatlösung ist eine Maassflüssigkeit mit empirischem Gehalt. Sie wird zu besonderen Zwecken verschieden stark eingestellt. Man bestimmt, bevor man die Kaliumpermanganatlösung zu Prüfungen verwendet, ihren Gehalt an $K_2Mn_2O_8$, indem man reinsten Eisendraht (mit einem Gehalt von 99,6 Proc. Fe) in verdünnter Schwefelsäure löst und das Entfärbungsvermögen der Permanganatlösung feststellt, oder indem man letztere auf Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt einwirken lässt. Die Oxalsäure

*) Das Krystallwasser ist in diesem Falle nicht zu berücksichtigen.

lässt sich leicht in völliger Reinheit erhalten. Man benutzt sie daher nicht nur zu dem soeben angedeuteten Zwecke, sondern auch zur Einstellung der Normal-Alkalilösungen.

Kaliumpermanganat und Oxalsäure reagiren bei Gegenwart von Schwefelsäure im Sinne folgender Gleichung (S. 240):

$$\underbrace{5\,C_2H_2O_4}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{K_2Mn_2O_8}_{\text{Kaliumpermanganat}} + \underbrace{4\,H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}}$$

$$= \underbrace{2\,MnSO_4}_{\text{Manganosulfat}} + \underbrace{2\,KHSO_4}_{\text{Kaliumdisulfat}} + \underbrace{8\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{10\,CO_2}_{\text{Kohlendioxyd.}}$$

Jodometrie.

Jodlösungen wirken auf Natriumthiosulfat, wie folgt, ein (vergl. S. 138):

$$\underbrace{2(Na_2S_2O_3 + 5H_2O)}_{\text{Krystallisirtes Natriumthiosulfat}} + \underbrace{2J}_{\text{Jod}} = \underbrace{2NaJ}_{\text{Natriumjodid}} + \underbrace{Na_2S_4O_6}_{\text{tetrathionsaures Natrium}} + \underbrace{10H_2O}_{\text{Wasser.}}$$

Man kann nun alle diejenigen Körper auf jodometrischem Wege bestimmen, welche aus Kaliumjodidlösung Jod frei machen. Dazu gehören besonders Chlor (Chlorwasser, Chlorkalk), Eisenoxydsalze, auch Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung:

a) $$\underbrace{Cl}_{\text{Chlor}} + \underbrace{KJ}_{\text{Kaliumjodid}} = \underbrace{KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{J}_{\text{Jod}}$$

b) $$\underbrace{Fe_2Cl_6}_{\text{Ferrichlorid}} + \underbrace{2KJ}_{\text{Kaliumjodid}} = \underbrace{2FeCl_2}_{\text{Ferrochlorid}} + \underbrace{2KCl}_{\text{Kaliumchlorid}} + \underbrace{2J}_{\text{Jod}}$$

c) $$\underbrace{H_2O_2}_{\text{Wasserstoffsuperoxyd}} + \underbrace{2KJ}_{\text{Kaliumjodid}} + \underbrace{H_2SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} = \underbrace{K_2SO_4}_{\text{Kaliumsulfat}} + \underbrace{2H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{2J}_{\text{Jod.}}$$

Diesen Gleichungen zufolge entspricht also 1 J : 1 Cl oder 2 J : Fe_2Cl_6 oder 2 J : H_2O_2. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Dieselbe wird bereitet durch Lösen von 24,8 g Natriumthiosulfat in 1 Liter ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O = 46 + 64 + 48 + 90 = 248$; das maassanalytische Zehntel-Aequivalent beträgt also 24,8). Es entspricht 1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung zufolge obiger Gleichung = 0,0127 g Jod.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man den zu prüfenden Körper auf Kaliumjodid einwirken und zu

der durch Jod braungefärbten Lösung aus einer Bürette so lange Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung hinzutropfen lässt, bis eine plötzliche Entfärbung eintritt. Man kann die Titration auch unter Zusatz von Stärkelösung vornehmen, welche durch das Jod dunkelblau gefärbt wird. Die Blaufärbung verschwindet durch den geringsten Ueberschuss an Natriumthiosulfat.

Beispiel: Ein Chlorkalk ist auf seinen Gehalt an wirksamem Chlor zu prüfen.

An wirksamem Chlor versteht man beim Chlorkalk die aus dem Calciumoxychlorid $Ca(OCl)_2$ desselben mit Salzsäure abscheidbare Menge Chlor.

Man mischt 0,5 g des zu prüfenden Chlorkalks mit einer Lösung von 1 g Kaliumjodid in 20 ccm Wasser und säuert mit 20 Tropfen Salzsäure an. Es entwickelt sich hierdurch Chlor, welches aus Kaliumjodid Jod frei macht:

$$a) \quad \underbrace{Ca(OCl)_2}_{\text{Calcium-oxychlorid}} + \underbrace{4\,HCl}_{\text{Salzsäure}} = \underbrace{CaCl_2}_{\text{Calcium-chlorid}} + \underbrace{2\,H_2O}_{\text{Wasser}} + \underbrace{4\,Cl}_{\text{Chlor.}}$$

$$b) \quad \underbrace{4\,Cl}_{\text{Chlor}} + \underbrace{4\,KJ}_{\text{Kalium-jodid}} = \underbrace{4\,KCl}_{\text{Kalium-chlorid}} + \underbrace{4\,J}_{\text{Jod.}}$$

Zur Bindung des Jods sind 35,2 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung erforderlich. Man rechnet nun nicht das Jod aus, sondern direkt die demselben entsprechende Chlormenge. Zufolge obiger Gleichungen entspricht 1 Th. Jod 1 Th. Chlor, 1 ccm Zehntel-Normal-Natriumthiosulfatlösung also 0,00355 g Chlor, die verbrauchten 35,2 ccm = 0,00355 . 35,2 = 0,12496 g Cl. Diese Menge ist aus 0,5 g Chlorkalk entwickelt worden. Der betreffende Chlorkalk enthält demnach 0,12496 . 200 = 24,99 Proc. an wirksamem Chlor.

Fällungsanalyse.

Bei der Fällungsanalyse wird der zu untersuchende Körper durch Zusatz der Maassflüssigkeit unlöslich abgeschieden. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man entweder daran, dass das Fällungsmittel einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, oder ein solcher nicht mehr verschwindet oder endlich, dass ein Indikator einen Farbenwechsel bewirkt. Ein solcher Indikator ist z. B. das Kaliumchromat, der bei der Titration der Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide mit Silbernitrat in Anwendung kommt. Silbernitrat setzt sich mit genannten Körpern bekanntlich im Sinne folgender Gleichungen um:

$$KCl + AgNO_3 = AgCl + KNO_3$$
$$KBr + AgNO_3 = AgBr + KNO_3$$
$$KJ + AgNO_3 = AgJ + KNO_3$$
$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3.$$

Es scheiden sich diese Silberverbindungen als weisse oder gelblich weisse Niederschläge ab. Auch Kaliumchromat giebt mit Silbernitrat eine Fällung von Silberchromat, welche sich aber durch eine lebhaft rothe Farbe auszeichnet. Fügt man zu einer Chlorid, Bromid, Jodid, oder Cyanid haltenden neutralen Lösung bei Gegenwart von etwas Kaliumchromat Silbernitrat, so findet die Bildung des rothen Silberchromats erst dann statt, wenn das Chlor, Brom, Jod oder Cyan an das Silber gebunden ist. Das plötzliche Erscheinen einer rothen Färbung deutet daher den Endpunkt der Reaktion an, und man kann aus der verbrauchten Anzahl Kubikcentimeter Zehntel-Normal-Silberlösung den Gehalt an Chlorid, Bromid, Jodid oder Cyanid berechnen.

Das Arzneibuch für das Deutsche Reich macht von der Fällungsanalyse und den anderen genannten maassanalytischen Methoden zur Werthbestimmung verschiedener Arzneikörper Gebrauch. In dem 5. Bande der „Schule der Pharmacie", der „Waarenkunde", haben diese Bestimmungsmethoden bei den betreffenden Arzneikörpern daher Berücksichtigung gefunden.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Sachregister.

(Die beigesetzten Ziffern bedeuten die Seitenzahlen.)

Aachener Wasser 50.
Acer dasycarpum 357.
Acetaldehyd 300.
Acetanilid 369.
Acetessigester 404.
Aceton 304.
Acetonitril 353.
p-Acetphenetidin 369.
Acetum 313.
— Plumbi 316.
— pyrolignosum 313.
— — rectificatum 314.
Acetylchlorid 320.
Acetylen 277.
Achat 120.
Acidimetrie 417.
Acidum aceticum 310.
— — concentratum 315.
— — dilutum 315.
— — glaciale 315.
— arsenicosum 100.
— benzoicum 382.
— boracicum 112.
— boricum 112.
— carbolicum 371.
— — crudum 373.
— — liquefactum 373.
— chromicum 245.
— citricum 332.
— formicarum 308.
— formicicum 308.
— fluoricum 41.
— gallicum 388.
— hydrobromicum 36.
— hydrochloricum 32.
— hydrocyanicum 344.
— jodicum 54.
— lacticum 321.
— malicum 328.
— muriaticum 32.
— nitricum 79.
— — fumans 83.
— nitroso-nitricum 83.
— oxalicum 325.
— phenylicum 371.
— phosphoricum 91.
Acidum phosphoric. glaciale 94.
— picronitricum 374.
— pyrophosphoricum 94.
— salicylicum 384.
— succinicum 327.
— sulfuricum 63.
— — dilutum 67.
— — fumans 68.
— sulfurosum 63.
— tannicum 389.
— — levissimum 390.
— tartaricum 329.
— trichloraceticum 319.
Aconin 396.
Aconitin 396.
Aconitum Napellus 396.
Acroleïn 294, 338.
Adeps suillus 337.
Aepfelessig 312.
Aepfelsäure 328.
Aerugo 318.
Aesculin 409.
Aethan 273.
Aethane 271.
Aether 294.
— aceticus 335.
— bromatus 283.
— chloratus 283.
— einfache 294.
— gemischte 294.
— Petrolei 274.
— sulfuricus 295.
— zusammengesetzte 294, 333.
Aetherische Oele 406.
Aethersäuren 333.
Aetherweingeist 297.
Aethiops adiposus 200.
— antimonialis 200.
— per se 200.
— saccharatus 200.
Aethylacetat 335.
Aethyläther 295.
Aethylaldehyd 300.
Aethylalkohol 286.
— Nachweis dess. 289.
Aethylbromid 283.
Aethylchlorid 283, 302.
Aethylen 278.
Aethylenbernsteinsäure 327.
Aethylenbromid 278.
Aethylenchlorid 278.
Aethylencyanid 327.
Aethylenjodid 278.
Aethylenmilchsäure 321.
Aethylenreihe 277.
Aethylenum bromatum 278.
Aethylidenbernsteinsäure 327.
Aethylidenchlorid 302.
Aethylidenmilchsäure 321.
Aethylmercaptan 297.
Aethylsulfid 297.
Aetzbaryt 153.
Aetzkali 126.
Aetzkalk 157.
Aetznatron 135.
Affinirungsprocess 216.
Akonitsäure 333.
Alabaster 160.
Alaun 173.
— gebrannter 174.
— römischer 173.
Alaunerde 173.
Alaunschiefer 173.
Alaunstein 173.
Alcohol absolutus 288.
Aldehyd 300.
Aldehyde 298.
— aromatische 378.
Aldosen 355.
Alfénide 241.
Algarottpulver 105, 106.
Alkalimetrie 417.
Alkaloide 393.
Alkaloidreagenzien 394.
Alkohol 286.
Alkohole 284.
— primäre 285.
— sekundäre 285.
— tertiäre 285.
— ungesättigte 293.
Alkoholometer 289.
Alkoholradikale 265.

Alkoholsäuren 320.
Alkylcyanide 353.
Alkyle 265.
Alkylsulfhydrate 297.
Alkylsulfide 297.
Allylaldehyd 294.
Allylalkohol 293.
Allyljodid 293.
p-Allylphenol, Methyläther 408.
Allylschwefelharnstoff 353.
Allylsenföl 351, 352.
Aloin 410.
Alphazinnsäure 251.
Althaeawurzel 363.
Alumen 173.
— plumosum 169.
— ustum 174.
Alumina hydrata 171.
Aluminate 171.
Aluminium 169.
— hydroxydatum 171.
— kieselsaures 174.
— paraphenolsulfonsaures 374.
— schwefelsaures 172.
— sulfocarbolicum 374.
— sulfuricum 172.
Aluminiumacetat 317.
— basisches 317.
Aluminiumacetatlösung 317.
Aluminiumbronce 170.
Aluminiumchlorid 170.
Aluminiumhydroxyd 171.
Aluminium-Kaliumsilicat 174.
Aluminium-Kaliumsulfat 173.
Aluminiumoxyd 171.
Aluminium-Silberlegirung 170.
Aluminiumsilicat 174.
Aluminiumsulfat 172.
Alunit 173.
Amalgamationsverfahren d. Silbergewinnung 177.
Amalgame 200.
Amalinsäure 404.
Ameisensäure 306, 308.
Ameisensäurealdehyd 300.
Ameisenspiritus 310.
Amethyst 120.
Amidbasen 342.
Amidobenzol 368.
Amidobernsteinsäureamid 328.
Amidogruppe 262.
Amine 342.
Ammoniacum 409.
Ammoniak 73.
— Abkömmlinge dess. 146.
Ammoniakbasen 342.
Ammoniak-Eisenalaun 174.
Ammoniaksoda-Verfahren 143.
Ammonium bromatum 147.
— carbonicum 149.
Ammonium carbonicum pyrooleosum 150.
— chloratum 147.
— chloratum ferratum 226.
— cyansaures 350.
— kohlensaures 149.
— muriaticum 147.
— nitricum 148.
— nitrosum 148.
— rhodanatum 351.
— salpetersaures 148.
— salpetrigsaures 148.
— schwefelsaures 147.
— sulfocyanatum 351.
— sulfuricum 147.
— thiocyansaures 351.
— unterschwefligsaures 152.
Ammoniumacetatlösung 315.
Ammoniumalaun 174.
Ammoniumbromid 147.
Ammoniumcarbaminat 149.
Ammoniumcarbonat 149.
Ammoniumcarbonatlösung 151.
Ammoniumchlorid 147.
Ammoniumcyanat 350.
Ammoniumformiat 346.
Ammoniumhydrosulfid 150.
Ammonium - Magnesiumphosphat 169.
Ammoniumnitrat 148.
Ammoniumnitrit 148.
Ammoniumoxalat 326.
Ammoniumphosphate 148.
Ammonium-Platinchlorid 152, 247.
Ammoniumsuccinat 327.
Ammoniumsulfat 147.
Ammoniumsulfid 150.
Ammoniumsulfostannat 252.
Ammoniumthiosulfat 152.
Ammoniumverbindungen 147.
Amygdalin 379.
Amylalkohol 290.
Amylenhydrat 291.
Amylium nitrosum 335.
Amylnitrit 335.
Amylogen 362.
Amyloid 360.
Amylschwefelsäure 291.
Amylum 361.
— Tritici 361.
Analyse 411.
Andalusit 174.
Anethol 408.
Anguilla aceti 312.
Anhydrit 160.
Anilin 368.
Anilinfarbstoffe 368.
Anilinöl 368.
Anisöl 408.
Annalin 161.
Anthracen 365.
Anthracit 116.
Antidotum Arsenici 101, 228.
Antifebrin 369.
Antimon 103.
Antimonium crudum 108.
— diaphoreticum 107.
Antimonige Säure 106.
Antimonigsäureanhydrid 106.
Antimonbutter 105.
Antimonchlorür 105.
Antimonoxychlorür 105, 106.
Antimonoxyd 106.
Antimonpentachlorid 106.
Antimonpentasulfid 108.
Antimonpentoxyd 106, 107.
Antimonsäureanhydrid 106, 107.
Antimonsaures Antimonoxyd 106.
Antimontetroxyd 106.
Antimontrichlorid 105.
Antimontrioxyd 106.
Antimontrisulfid 108.
Antimonwasserstoff 104.
Antimonyl-Kalium, weins. 331.
— -Kaliumtartrat 331.
Antipyrin 404.
Antipyrinsalicylat 405.
Apatit 84.
Aphis chinensis 389.
Apomorphin 397.
Aqua Amygdalarum amararum 380.
— bromata 35.
— Calcariae 159.
— chlorata 29.
— destillata 52.
— fortis 82.
— Goulardi 317.
— hydrosulfurata 58.
— Laurocerasi 380.
— oxymuriatica 29.
— Plumbi 317.
— regis 83.
Arabin 363.
Arabinsäure 363.
Arachinsäure 307.
Arbutin 409.
Arctostaphylus uva ursi 409.
Argentinitrat 179.
Argentisulfat 178.
Argentum 175.
— foliatum 177.
— nitricum 179.
— nitricum cum Kalio nitrico 180.
— sulfuricum 178.
— vivum 198.
Aromatische Reihe 363.
Arrac 288.
Arragonit 162.

Arrow-root 361.
Arsen 95.
Arsenblüthe 100.
Arsenbromür 99.
Arsenchlorür 98.
Arsendisulfid 102.
Arsenflecken 96.
Arseniate 102.
Arsenige Säure 99, 101.
Arsenigsäureanhydrid 99, 100.
Arsenik, weisser 100.
Arsenikalkies 218.
Arsenit 95.
Arsenite 101.
Arsenium jodatum 99.
Arsenjodür 99.
Arsenkies 95, 218.
Arsenpentasulfid 102.
Arsenpentoxyd 99, 102.
Arsensäure 99, 102.
Arsensäureanhydrid 99, 102.
Arsensilber-Silbernitrat 97.
Arsenspiegel 96.
Arsentribromid 99.
Arsentrichlorid 98.
Arsentrijodid 99.
Arsentrioxyd 99, 100.
Arsentrisulfid 102.
Arsenwasserstoff 96.
Asa foetida 409.
Asparagin 328.
Asphalt 409.
Athmung 46.
Atmosphärendruck 73.
Atmosphärische Luft 72.
Atome 2.
Atomgewicht 6.
Atomgewichtsbestimmung 11.
Atomgewichtstabelle 12.
Atomistische Hypothese 2.
Atomwärme 12.
Atropa Belladonna 399.
Atropin 399.
Aurichlorid 217.
Auripigment 95, 102.
Auriverbindungen 217.
Auro-Natrium chloratum 218.
Auroverbindungen 217.
Aurum 215.
— chloratum 217.
— foliatum 217.
Ausgussbüretten 419.
Aussaigern d. Metalle 108, 211.
Austernschalen 162.
Azot 70.
Azoverbindungen 264.

Bacillus acidi lactici 321.
— butyricus 322.
Balsame 408.
Baryt 153.
Barythydrat 153.
Barytwasser 153.
Baryum 152.
— chloratum 153.
— nitricum 154.
— salpetersaures 154.
— sulfuricum 154.
Baryumchlorid 153.
Baryumhydroxyd 153.
Baryumnitrat 154.
Baryumoxyd 153.
Baryumsulfat 154.
Baryumsuperoxyd 153.
Basen 46.
— künstliche organische 393.
Basicität der Säuren 48.
Baumwolle 360.
Bauxit 169.
Behensäure 307.
Benzalchlorid 367.
Benzaldehyd 379.
Benzaldehydcyanwasserstoff 380.
Benzin 275.
Benzochinon 376.
Benzoë 409.
Benzoësäure 381, 382.
Benzol 366.
Benzolkern 364.
Benzolsulfonsäure 372.
Benzophenol 371.
Benzosol 377.
Benzotrichlorid 367.
Benzoylaconin 396.
Benzoylchlorid 384.
Benzoylguajacol 377.
Benzylalkohol 367.
Berberin 396.
Bergamottöl 408.
Berggold 215.
Bergkrystall 120.
Bergnaphta 275.
Bergöl 274.
Berlinerblau 348.
Bernstein 327, 409.
Bernsteinsäure 325, 327.
Bessemerbirne 221.
Bessemer-Stahl 220.
Beta vulgaris 357.
Bettendorf's Reagenz 98, 102.
Betula lenta 384.
Bicarbonate 117.
Bienenwachs 341.
Bieressig 311.
Bimsteinseife 340.
Bismutum 210.
— chloratum 211.
— nitricum 213.
— oxyjodatum 212.
— subnitricum 213.
Bittererde 165.
Bittermandelöl 379.
Bittermandelwasser 380.
Bittersalz 166.
Bitterstoffe 409.
Bitterwässer 50, 166.
Blanc fixe 154.
Blattsilber 177.
Blattsilber, unechtes 249.
Blattzinn 249.
Blausäure 344.
Blei 187.
— basisch-essigsaures 316.
— basisch-kohlensaures 191.
— essigsaures 316.
— kohlensaures 191.
— salpetersaures 190.
— schwefelsaures 190.
Bleiacetat 316.
— basisches 316.
Bleiasche 188.
Bleibaum 192.
Bleicarbonat 191.
— basisches 191.
Bleichlorid 189.
Bleichromat 245.
Bleiessig 316.
Bleifolie 188.
Bleiglätte 189.
Bleiglas 163.
Bleijodid 189.
Bleikammerkrystalle 65.
Bleikammersystem 64.
Bleinitrat 190.
Bleioxyd 189.
Bleioxydul 189.
Bleipflaster 340.
Bleisalbe 317.
Bleisesquioxyd 189.
Bleisuboxyd 189.
Bleisulfat 190.
Bleisuperoxyd 189.
Bleiwasser 317.
Bleiweiss 191.
Bleiweisspflaster 341.
Bleizucker 316.
Bleichflüssigkeit Labarreque's 160.
Blenden 55.
Blitzlicht 165.
Blutkohle 116.
Blutlaugensalz, gelbes 347.
— rothes 348.
Blutstein 227.
Bolus alba 175.
— armena 175.
— armenischer 175.
— rother 175.
— rubra 175.
— weisser 175.
Bor 111.
Boracit 111.

Borate 111.
Borax 111, 144.
Boraxperle 412.
Boraxseife 340.
Boraxweinstein 332.
Bordiamanten 111.
Borneokampher 407.
Borocalcit 111.
Boron 111.
Borsäure 112.
Borsäureanhydrid 112.
Bortrioxyd 112.
Branntwein 288.
Brauneisenstein 218.
Braunkohlen 115.
Braunstein 235.
Brechnüsse 401.
Brechweinstein 331.
Brenzcatechin 375, 376.
Brins'sches Verfahren der Sauerstoffgewinnung 44.
Briquettes 115.
Britanniametall 249.
Brönner'sches Fleckwasser 275.
Brom 35.
Bromammonium 147.
Bromkalium 125.
Bromnatrium 135.
Bromoform 282.
Bromstrontium 155.
Bromwasser 35.
Bromwasserstoff 36.
Bronze 194.
Brucin 401.
Brunnenwasser 50.
Büretten 417.
Bullrich'sches Salz 141.
Bunsenbrenner 413.
Buntkupfererz 192, 218.
Butan 272.
Butterfett 339.
Buttersäuregährung 321.
Buttersäuren 306, 308.
Butylalkohol 284.
Butylchloralhydrat 304.
Butylen 277.
Butylsenföl 351.
Butyrum Antimonii 105.
Butyrum Bismuti 211.
Butyrum Stanni 250.

Cadmia 181.
Cadmium 186.
— sulfuricum 186.
— schwefelsaures 186.
Cadmiumsulfat 186.
Caesalpinia Coriaria 388.
Cajeputöl 407.
Calabarbohnen 399.
Calcaria chlorata 159.
— usta 157.
Calcaria usta e marmore 158.
Calcium 156.
— carbonicum praecipitatum 163.
— chloratum 157.
— fluoratum 157.
— hypochlorosum 159.
— kieselsaures 163.
— kohlensaures 162.
— oxydatum 157.
— phosphoricum 161.
— phosphorsaures 161.
— schwefelsaures 160.
— sulfuricum 160.
— sulfuricum ustum 161.
— unterchlorigsaures 159.
Calciumacetat 317.
Calciumborat 111.
Calciumcarbonat 162.
Calciumchlorid 157.
Calciumfluorid 157.
Calciumhydroxyd 158.
Calciumhypochlorit 159.
Calciumlactat 324.
Calcium-Magnesiumchlorid 156.
Calciumoxalat 326.
Calciumoxyd 157.
Calciumphosphat 161.
Calciumsaccharat 359.
Calciumsilicat 163.
Calciumsulfat 160.
Calciumtartrat 329.
Calomel 201.
Camphora 407.
Caprinsäure 307.
Capronsäuren 306.
Caprylsäuren 306.
Caput mortuum 69, 227.
Carbinol 290.
Carbolsäure 371.
— rohe 373.
Carboneum 113.
— sulfuratum 119.
Carboxylgruppe 265, 305.
Carnallit 124, 125.
Cellulose 360.
Cement 159.
Cement-Stahl 221.
Cera alba 341.
— flava 341.
Ceresin 276.
Cerin 341.
Cerotinsäure 307.
Cerussa 191.
Cetaceum 341.
Cetin 341.
Cevadillin 395.
Cevadin 395.
Chamaeleon minerale 238.
Champagner 119.
Chemische Verbindung 4.
Chemische Zeichen 5.
Chilisalpeter 79, 139.
Chinabasen 402.
Chinamin 402.
Chinidin 402.
Chinin 402.
Chininum bisulfuricum 403.
— ferro-citricum 402.
— hydrochloricum 403.
— sulfuricum 403.
— tannicum 402.
Chininhydrochlorid 403.
Chininsulfat 403.
Chinolin 392.
Chinolinbasen 391.
Chinolinum tartaricum 393.
Chinon 376.
Chlor 27.
Chloral 301.
Chloralformamid 303.
Chloralhydrat 302.
Chloralchloroform 282.
Chloral-Kampherliniment 303.
Chloralum formamidatum 303.
Chlorammonium 147.
Chlorate 54.
Chlorbaryum 153.
Chlorblei 189.
Chlorcalcium 157.
Chlorige Säure 53.
Chlorigsäureanhydrid 53, 54.
Chlorite 54.
Chlorkalium 125.
Chlorkalk 159, 428.
Chlormagnesium 165.
Chlormonoxyd 53.
Chlornatrium 134.
Chloroform 280.
Chlorsäure 53, 54.
Chlortrioxyd 53, 54.
Chlorwasser 29.
Chlorwasserstoff 32.
Chlorwismut 211.
Chlorzink 183.
Cholin 344.
Christofle 241.
Chrom 242.
Chromalaun 174.
Chromchlorid 243.
Chromchlorür 243.
Chromichlorid 243.
Chromeisenstein 242.
Chromgelb 245.
Chromioxyd 243.
Chromium 242.
Chromochlorid 243.
Chromocker 242.
Chromooxyd 243.
Chromoxyd 243.
Chromoxydul 243.
Chromsäure 245.

Chromsäureanhydrid 243, 245.
Chromtrioxyd 245.
Chrysen 365.
Cinchona Calisaya Ledgeriana 402.
Cinchonidin 402.
Cinchonin 402.
Cinnabaris 208.
Cinnameïn 409.
Citronenöl 408.
Citronensäure 332.
Coaks 116.
Cobaltum 241.
— crystallisatum 95.
Cocaïn 398.
Coccinit 198.
Cochenilletinktur 424.
Cochlearia officinalis 351.
Codeïn 398.
Codeïnum phosphoricum 398.
Coelestin 155.
Coffea arabica 403.
Coffeïn 403.
Coffeïnum citricum 404.
Cognac 287.
Colcothar Vitrioli 69, 227.
Collodium 361.
Collodiumwolle 361.
Colocynthin 409.
Conchae 162.
Conchinin 402.
Coniferin 388.
Coniferylalkohol 388.
Coniin 394.
Conium maculatum 394.
Copaïvabalsam 409.
Copal 409.
Cortex Chinae 402.
Cosmolin 276.
Cotunnit 189.
Cremor tartari 331.
Creolin 373.
Croton Tiglium 337.
Crotonchloralhydrat 304.
Crotonöl 337.
Crotonölsäure 338.
Crownglas 163.
Cryptidine 393.
Cupriacetat 318.
Cupriarsenit 318.
Cupricarbonat, basisches 197.
Cuprichlorid 195.
Cuprinitrat 197.
Cuprioxyd 196.
Cuprisulfat 196.
Cupriverbindungen 194.
Cuprochlorid 194.
Cuprojodid 195.
Cuprooxyd 195.
Cuproverbindungen 194.
Cuprum 192.
Cuprum aceticum 318.
— aluminatum 197.
— bichloratum 195.
— chloratum 195.
— nitricum 197.
— subaceticum 318.
— subcarbonicum 197.
— sulfuricum 196.
— — ammoniatum 197.
Cyanide 346.
Cyanit 174.
Cyankalium 349.
Cyanverbindungen 344.
Cyanwasserstoff 344.
Cynips gallae tinctoriae 389.

Dammarharz 409.
Datolith 111.
Datura Stramonium 399.
Davy'sche Sicherheitslampe 273.
Decan 272.
Denaturirungsmittel für Spiritus 290.
Dephlegmatoren 288.
Destillation 20.
— trockene 21.
Dextrin 363.
Dextrose 356.
Diabetes mellitus 356.
Diäthylsulfonäthylmethylmethan 298.
Diäthylsulfondiäthylmethan 298.
Diäthylsulfondimethylmethan 298.
Diamant 114.
Diamantseifen 114.
Diamine 342.
Diaspor 169, 171.
Diastase 287.
Diazoverbindungen 263.
Dichloressigsäure 319.
Dichlormethan 280.
Dicyan 326, 346.
Digallussäure 389.
Di-Kieselsäuren 121.
Dilaktylsäure 323.
Dimethyläthylcarbinol 291.
Dimethylamin 343.
Dimethylbenzol 365.
Dimethylketon 304.
Dimethylxanthin 403.
Dimilchsäure 323.
Dinatriumphosphat 139.
Dinatriumsalicylat 385.
Dinitrobenzol 368.
Dinitrocellulose 360, 361.
Dioxybenzoësäure 381, 388.
Dioxybernsteinsäure 328, 329.
Dithionige Säure 62.
Dithionsäure 62.
Divi-Divi-Schoten 388.
Dodecan 272.
Döberreiner'sches Feuerzeug 247.
Dolomit 164, 166.
Drachenblut 409.
Dulong-Petit'sches Gesetz 11.
Dunkelrothgültigerz 176.
Dynamit 335.

Ecgonin 399.
Eisen 218.
— pyrophorisches 223.
— reducirtes 222.
Eisenchinincitrat 402.
Eisenchlorid 224.
Eisenchlorür 223.
Eisenglanz 218, 227.
Eisenhammerschlag 222.
Eisenhydroxyd 227.
Eisenhydroxydul 227.
Eisenjodür 224.
Eisenkies 218, 230.
Eisenoxyd 227.
Eisenoxydhydrat 227.
Eisenoxyd, phosphorsaures 232.
— pyrophosphorsaures 233.
— schwefelsaures 232.
— -Verbindungen 223.
Eisenoxydul 226.
— milchsaures 324.
— phosphorsaures 232.
— schwefelsaures 230.
— -Ammonium, schwefelsaures 232.
— -Verbindungen 223.
Eisenoxydulhydrat 227.
Eisenoxyduloxyd 229.
Eisenpulver 222.
Eisensäuerlinge 50.
Eisensalmiak 226.
Eisensulfid 230.
Eisensulfür 230.
Eisenvitriol 230.
Eisenzucker 229.
Elaeopten 407.
Elaïnsäure 337.
Elaylum chloratum 278.
Elementaranalyse 267.
Elemente 1.
Emplastra 340.
Emplastrum fuscum 341.
— Lithargyri 340.
Emulsin 379.
Emulsionen 339.
Erdmann's Reagenz 394.
Erdöl 274.
Erdpech 409.
Erdwachs 275.
Erythrit 285.
Erythroxylum 398.
Eserin 399.

Essence de Mirban 368.
Essig 311.
Essigälchen 311.
Essigäther 335.
Essigbildner 312.
Essiggut 312.
Essigsäure 306, 310.
— -Aethyläther 335.
Essigsäurealdehyd 300.
Essigsäureanhydrid 320.
Ester 333.
Eugenol 377.
Euphorbium 409.
Exsiccatoren 68.
Extractum ferri pomatum 329.

Fällung 21.
Fällungsanalysen 417, 428.
Fahlerze 176.
Farin 358.
Fasergyps 160.
Fayence 174.
Federalaun 169.
Fehling'sche Lösung 195.
Feinblattgold 217.
Feldspath 124, 174.
Ferriacetat 318.
— basisches 318.
Ferri-Ammoniumcitrat 333.
Ferriarsenit 228.
Ferrichlorid 224.
Ferricyankalium 348.
Ferricyanwasserstoffsäure 347.
Ferriferrocyanid 348.
Ferrihydroxyd 227.
Ferrioxyd 227.
Ferriphosphat 232.
Ferripyrophosphat 233.
Ferripyrophosphat mit Ammoniumcitrat 333.
Ferrisulfat 232.
Ferrisulfid 230.
Ferriverbindungen 223.
Ferro-Ammoniumsulfat 232.
Ferrocarbonat 233.
Ferrochlorid 223.
Ferrocyankalium 347.
Ferrocyanwasserstoffsäure 347.
Ferroferricyanid 349.
Ferroferrioxyd 229.
Ferrohydroxyd 227.
Ferrojodid 224.
Ferro-Kalium-Ferrocyanid 345.
Ferrolaktat 324.
Ferrooxyd 226.
Ferrophosphat 232.
Ferrosulfid 230.
Ferrosulfat 230.
— entwässertes 231.
Ferroverbindungen 223.
Ferrum 218.
Ferrum carbonicum saccharat. 233.
— chloratum 223.
— citricum effervescens 333.
— hydrogenio reductum 222.
— jodatum 224.
— — saccharatum 224.
— lacticum 324.
— oxydatum fuscum 228.
— — rubrum 227.
— — saccharatum 229.
— phosphoric. oxydulat. 232
— pulveratum 222.
— pyrophosphoricum 233.
— — cum Ammonio citrico 333.
— reductum 222.
— sesquichloratum 224.
— sulfuratum 230.
— sulfuricum oxydatum 232.
— — (oxydulatum) 230.
— — alcohole praecipitatum 231.
— — ammoniatum 232.
— — siccum 231.
Fette 336.
Fettreihe 271.
Fettsäurereihe 306.
Feuerstein 120.
Feuerzeug, Döberreiner'sches 247.
Fichtenharz 409.
Filtration 18.
Flachsfaser 360.
Flamme 412.
Fleckwasser, Brönner'sches 275.
Fleischmilchsäure 321.
Fliegenstein 95.
Flintglas 163.
Flohsamen 363.
Florentiner Flaschen 407.
Flores Sulfuris 57.
— Zinci 184.
Fluor 40.
Fluorcalcium 157.
Fluorwasserstoff 41.
Flussspath 157.
Flusssäure 41.
Flusswasser 50.
Formaldehyd 300.
Formose 300.
Formyltribromid 282.
Formyltrichlorid 280.
Formyltrijodid 283.
Fossile Harze 408.
Fowler'sche Lösung 101.
Fraueneis 160.
Friedrichshaller Bitterwasser 50, 166.
Frischprocess 220.
Fröhde's Reagenz 394.
Fruchtessig 312.
Fruktose 355, 356.
Fuchsin 369.
Fünffach Schwefelantimon 108.
Fumarolen 112.
Fumarsäure 328.
Fuselöl 288.

Gadus Morrhua 337.
Gährungsamylalkohol 290.
Gährungsmilchsäure 321.
Gagat 115.
Galaktose 356.
Galbanum 409.
Gallae chinenses 389.
— turticae 389.
Gallusgerbsäure 389.
Gallussäure 388.
Gallwespe 389.
Galmei 181.
Garmachen des Kupfers 193.
Gaultheria procumbens 384.
Gaultheriaöl 387.
Gay-Lussac-Thurm 66.
Gelbbleierz 187.
Gerbsäure 389.
Gerstenzucker 359.
Gewichtsanalyse 416.
Giftgrün 318.
Giftkanäle 100.
Giftmehl 100.
Giftthürme 100.
Gips 160.
Glacies Mariae 160.
Glanze 55.
Glanzkobalt 95, 241.
Glanzkohle 115.
Glas 163.
— böhmisches 163.
Glashahnbüretten 418.
Glaubersalz 136.
Gliederhefe 321.
Glimmer 124, 174.
Glockenmetall 194.
Glover-Thurm 66.
Glukose 356.
Glukoside 409.
Glycerin 291.
Glycerinmonoformiat 309.
Glycerintricarbonsäure 332.
Glycyrrhizin 409.
Glykolalkohol 284.
Glykolsäure 320, 324.
Gneis 174.
Gold 215.
Goldchlorid 217.
Goldschwefel 108.
Gradirfässer 312.
Gradirwerke 134.
Granit 124, 174.
Graphit 114.

Graphittiegel 114.
Grauspiessglanzerz 103, 108.
Greenockit 186.
Grenzalkohole 284.
Grenzkohlenwasserstoffe 271.
Grubengas 272.
Grün, Schweinfurter 318.
Grünspan, krystallisirter 318.
Grundstoffe 1.
Guajacol 377.
Guajacolcarbonat 377.
Guajacolum carbonicum 377.
Guajakharz 409.
Guarana 403.
Gummi arabicum 363.
Gummiarten 363.
Gummigutt 409.
Gummiharze 408.
Gummisäure 363.
Gusseisen 220.
Gussstahl 221.
Gutti 409.
Gyps 160.
— gebrannter 161.
Gypsspath 160.
Gyps, todtgebrannter 161.
Gypsum ustum 161.
Gypswasser 161.

Haller'sches Sauer 334.
Haloidsäuren 46.
Hammeltag 337.
Harnruhr 356.
Harnstoff 350.
Harnzucker 356.
Hartharze 408.
Harze 408.
Harzseife 340.
Hausmannit 234.
Hausseife 340.
Heftpflaster 341.
Heiligenstein 197.
Heptan 272.
Herd-Stahl 220.
Hexamethylbenzol 365.
Hexan 272.
Hexosen 355.
Himbeeressig 312.
Hirschhornsalz 149.
Höllenstein 179.
Hoffmann's Tropfen 297.
Hohöfen 218.
Hollundermark 360.
Holzessig 286, 311, 313.
Holzgeist 285.
Holzkohle 116.
Homologe, aliphatische 364.
— aromatische 364.
Honig 356.
Hornsilber 176.
Hüttenrauch 100.

Hunyadi-Janos-Wasser 50.
Hutzucker 358.
Hyänasäure 307.
Hydrargyllit 171.
Hydrargyriammoniumchlorid 205.
Hydrargyrichloramid 205.
Hydrargyrichlorid 204.
Hydrargyricyanid 346.
Hydrargyridiammoniumchlorid 205.
Hydrargyrijodid 206.
Hydrargyrinitrat 210.
Hydrargyrioxyd 207.
Hydrargyrisulfat 209.
Hydrargyrisulfid 208.
Hydrargyriverbindungen 201.
Hydrargyrochlorid 201.
Hydrargyrojodid 206.
Hydrargyronitrat 209.
Hydrargyrooxyd 207.
Hydrargyroverbindungen 201.
Hydrargyrum 198.
— bichloratum corrosivum 204.
— bijodatum 206.
— chloratum 201.
— chloratum vapore paratum 204.
— cyanatum 346.
— jodatum 206.
— nitricum oxydulatum 209.
— — oxydatum 210.
— oxydatum 207.
— — via humida paratum 208.
— oxydulatum 207.
— praecipitatum 205.
— sulfuratum nigrum 208.
— sulfuricum oxydatum 209.
Hydrate 60.
Hydrastin 396.
Hydrastinin 396.
Hydrastis canadensis 396.
Hydrazine 264.
Hydrazokörper 264.
Hydrazone 356.
Hydrochinon 375, 376.
Hydrogenium 24.
Hydrosulfide 60.
Hydroxyde 46, 60.
Hydroxylamin 76.
Hydroxylaminum hydrochloricum 76.
Hyoscyamin 399, 400.
Hyoscin 401.
Hyoscinum hydrobromicum 401.
Hyperoxyde 48.
Hypochlorite 54.
Hypophosphite 90.

Ichthyolseife 340.
Ilex paraguayensis 403.

Imidbasen 342.
Indikatoren 424.
Invertzucker 356.
Iridium 246.
Isobutylcarbinol 290.
Isocyansäure 350.
Isocyanverbindungen 344.
Isoeugenol 388.
Isolinolensäure 338.
Isomere Körper 265.
Isonitrile 354.
Isonitrilreaktion 354.
Isothiansäure-Allyläther 351, 352.
Isovaleriansäure 308.

Jaborin 398.
Jalapenharz 409.
Japankampher 407.
Jod 37.
Jodblei 189.
Jodmonochlorid 40.
Jodnatrium 135.
Jodoform 283.
Jodoformreaktion, Lieber'sche 290.
Jodol 392.
Jodometrie 417, 427.
Jodsäure 54.
Jodseife 340.
Jodsodawasser, Tölzer 51.
Jodstärke 362.
Jodstickstoff 76.
Jodtinctur 39.
Jodtrichlorid 40.
Jodum trichloratum 40.
Jodwasserstoff 39.
Jodzink 184.
Jodzinkstärkelösung 184.
Jungfernquecksilber 198

Kaffeebohnen 403.
Kaïnit 128.
Kaïrin 404.
Kakaobohnen 403.
Kakaobutter 337.
Kali 126.
— causticum 126.
— — fusum 126.
— — alcohole depuratum 127.
Kaliglas 163.
Kalihydrat 126.
Kalilauge 126.
Kalisalpeter 128.
Kaliseifen 339.
Kaliwasserglas 121, 132.
Kalium 124.
— aceticum 315.
— arsenicosum 130.
— arsenigsaures 130.
— bicarbonicum 130.

Kalium bichromicum 243.
— bioxalicum 326.
— bisulfuricum 128.
— bitartaricum 330.
— bromatum 125.
— carbonicum crudum 131.
— — depuratum 131.
— — purum 131.
— — e Tartaro 132.
— chloratum 125.
— chloricum 127.
— chlorsaures 127.
— chromicum flavum 244.
— — rubrum 244.
— chromsaures 244.
— cyanatum 349.
— cyanicum 350.
— cyansaures 350.
— doppeltchromsaures 243.
— doppeltkohlensaures 130.
— essigsaures 315.
— ferricyanatum 348.
— ferrocyanatum 347.
— hypermanganicum 238.
— hydricum 126.
— jodatum 126.
— kohlensaures 130.
— kieselsaures 132.
— manganicum 237.
— mangansaures 237.
— myronsaures 352.
— nitricum 128.
— nitrosum 129.
— rhodanatum 351.
— salpetersaures 128.
— schwefelsaures 128.
— silicicum 132.
— stibicum 107.
— sulfocyanatum 351.
— sulfuratum 133.
— tartaricum 331.
— telluricum 70.
— übermangansaures 238.
— weinsaures 330.
Kaliumacetat 315.
Kaliumalaun 173.
Kaliumarsenit 130.
Kaliumbicarbonat 130.
Kaliumbioxalat 326.
Kaliumbitartrat 330.
Kaliumbromid 125.
Kaliumcarbonat 131.
Kaliumchlorat 127.
Kaliumchlorid 125.
Kaliumchromat 243, 244.
Kaliumcyanat 350.
Kaliumcyanid 349.
Kaliumdichromat 243.
Kaliumdisulfid 132.
Kaliumferricyanid 348.
Kaliumferrocyanid 347.
Kaliumhydrosulfid 132.
Kaliumhydroxyd 126.
Kaliumjodid 126.
Kaliummanganat 237.
Kaliummonosulfid 132.
Kaliumnitrat 128.
Kaliumnitrit 129.
Kaliumoxyd 126.
Kaliumpentasulfid 133.
Kaliumpermanganat 238.
Kaliumsilicat 132.
Kaliumsulfat 128.
Kaliumsulfhydrat 132.
Kaliumsulfide 132.
Kaliumtartrat 331.
Kaliumtetrasulfid 133.
Kaliumtrisulfid 132.
Kaliumwismutjodidlösung 212.
Kalium-Natrium, weinsaur. 331.
Kalk 157.
— gebrannter 157.
— Löschen dess. 158.
Kalkhydrat 158.
Kalkmilch 159.
Kalköfen 157.
Kalkspath 162.
Kalkstein 162.
Kalkwasser 159.
Kamillenöl 407.
Kammersäure 67.
Kamphene 407.
Kampher 407.
Kampherarten 407.
Kandis 358.
Kanonenmetall 194.
Kaolin 174.
Karamel 359.
Karat 217.
Karatirung 217.
Karlsbader Wasser 50.
Kartoffeln, Alkoholgewinnung daraus 288.
Kartoffelstärke 362.
Kassner'sches Verfahren der Sauerstoffgewinnung 44.
Kelp 37.
Kephyr 360.
Kernseifen 339.
Kesselstein 50, 162.
Ketone 304.
Ketosen 355.
Kiese 55.
Kieselsäureanhydrid 121.
Kieselzinkerz 181.
Kieserit 166.
Kipp'scher Apparat 30.
Kirschgummi 363.
Kirschlorbeerwasser 380.
Kirschwasser 288.
Kissinger Wasser 50.
Kleesäure 325.
Kleesalz 326.
Knochen 84.
Knochenkohle 116.
Kobalt 241.
Kobaltglanz 95.
Kobaltgrün 242.
Kobaltonitrat 241.
Kobaltoxydul, salpetersaures 241.
Kobaltultramarin 242.
Kochsalz 134.
Königswasser 83.
Kohäsion 3.
Kohle 114.
Kohlehydrate 354.
Kohlendioxyd 117, 118.
Kohlendisulfid 119.
Kohlenoxychlorid 118.
Kohlenoxyd 117.
Kohlenoxyd-Hämoglobin 117.
Kohlenoxydkalium 124.
Kohlensäure 117.
— flüssige 119.
Kohlensäureanhydrid 117, 118.
Kohlenstoff 113.
— amorpher 114.
Kohlenstoffverbindungen 254.
Kohlenwasserstoff, leichter 272.
Kohlenwasserstoffe 271.
— gesättigte 271.
— ungesättigte 277.
Kokosöl 340.
Kolanüsse 403.
Kollyrit 174.
Koloquinthen 409.
Komposition 250.
Konstitutionsformel 14.
Korn 288.
Kornbranntwein 288.
Korund 169, 171.
Kosin 410.
Krähenaugen 401.
Kreide 162.
Kremnitzer Weiss 191.
Kremser Weiss 191.
Kresole 373.
Kresotinsäuren 386.
Kryolith 134, 143, 169.
Kryolithverfahren der Sodagewinnung 143.
Krystalltannin 390.
Kuhmilch 339.
Kumys 359.
Kunstbronze 194.
Kupfer 192.
— basisch-kohlensaures 197.
— essigsaures 318.
— salpetersaures 197.
— schwefelsaures 196.
Kupferalaun 197.
Kupferarsenit 102.

Kupferchlorid 195.
Kupferchlorür 194.
Kupferglanz 192.
Kupferhammerschlag 193.
Kupferindig 192.
Kupferjodür 195.
Kupferkies 192, 218.
Kupferlasur 192.
Kupfernickel 240.
Kupferoxyd 196.
Kupferoxydul 195.
Kupferrost 193.
Kupferstein 192.
Kupfervitriol 196.
Kupferwasser 230.
Kupferwismutglanz 211.
Kussin 410.

Labarraque'sche Bleichflüssigkeit 160.
Lac Sulfuris 57.
Lachgas 77.
Lävulose 356.
Lagoni 112.
Laktid 323.
Lana philosophica 182, 184.
Lapis divinus 197.
Lapis haematitis 227.
Lapis infernialis 179.
Lapis lazuli 175.
Lapis mitigatus 180.
Lapis Smiridis 171.
Lasurstein 175.
Laurineenkampher 407.
Laurinsäure 307.
Laurus Camphora 407.
— nobilis 337.
Lavendelöl 408.
Leberthran 337.
Leblanc'sches Sodaverfahren 142.
Legirungen 123.
Lehm 175.
Leichtmetalle 123, 124.
Leichtöle 366.
Leinöl 337.
Leinölsäure 338.
Leinsamen 363.
Lepidine 393.
Lepidium sativum 408.
Lepidolit 145.
Leptodera oxyphila 312.
Letternmetall 188.
Leuchtgas 116.
Leuchtpetroleum 274.
Lichen Carrageen 363.
Lichtrothgültigerz 176.
Liebig'scher Kühler 20.
Lignit 115.
Ligroin 274.
Limatura Martis praeparata 222.
Linksweinsäure 329.
Linoleïnsäure 338.
Linolensäure 338.
Linolsäure 338.
Liquor Aluminii acetici 317.
— Ammonii acetici 315.
— — caustici 73.
— — succinici 328.
— — sulfurati 151.
— Bellostii 209.
— Chlori 29.
— ferri acetici 318.
— — jodati 224.
— — oxychlorati 226.
— — oxydati dialysati 226.
— — sesquichlorati 225.
— — sulfurici oxydati 232.
— hollandicus 278.
— Kalii arsenicosi 101, 130.
— Kali caustici 126.
— Natri caustici 136.
— — chlorati 160.
— Natrii hypochlorosi 160.
— Plumbi subacetici 316.
— Stanni chlorati 102.
— Stibii chlorati 105.
— stypticus Lofi 225.
Lithargyrum 189.
Lithionglimmer 145.
Lithium 145.
— carbonicum 145.
— kohlensaures 145.
Löffelkraut 351.
Lösungen, volumetrische 417.
Löthrohr 414.
Lorbeeröl 337.
Luft, atmosphärische 72.
Lustgas 77.
Lutidine 392.
Lysol 373.

Maassanalyse 417.
Maasscylinder 422.
Maasskolben 422.
Magisterium Bismuti 213.
Magnesia 165.
— alba 168.
— gebrannte 165.
— hydrica 166.
— usta 165.
Magnesiahydrat 166.
Magnesit 164.
Magnesitspath 167.
Magnesium 164.
— carbonicum 168.
— schwefelsaures 166.
— sulfuricum 166.
— — siccum 167.
Magnesiumaluminate 172.
Magnesiumcarbonat 167.
Magnesiumchlorid 165.
Magnesiumfackeln 165.
Magnesiumhydroxyd 166.
Magnesiumoxyd 165.
Magnesiumsulfat 166.
Magneteisenstein 218, 229.
Magnetkies 218.
Maisstärke 361.
Malachit 192, 197.
Malonsäure 325, 327.
Maltose 356.
Mandelöl 337.
Mangan 234.
Manganisalze 235.
Manganosalze 235.
Mangansäure 237.
Manganspath 234.
Mangansuperoxyd 235.
Mangansuperoxydhydrat 237.
Manganum hyperoxydatum 235.
Mannit 285.
Mannose 355.
Marantastärke 361.
Margarinsäure 307.
Marienbader Wasser 50.
Marienglas 160.
Marmor 162.
Marsh'scher Apparat 97.
Massicot 189.
Maté 403.
Mauersalpeter 79, 128.
Maulbeersteine 325.
Meerschaum 165.
Meerwasser 50.
Meiler 116.
Melasse 358.
Melis 358.
Melissinsäure 307.
Mennige 190.
Mennigekitt 190.
Menthol 408.
Mercaptane 297.
Mercaptol 298.
Mercurichlorid 204.
Mercurijodid 206.
Mercurioxyd 207.
Mercurius saccharatus 200.
Mercuriverbindungen 200.
Mercurochlorid 201.
Mercurojodid 206.
Mercurooxyd 207.
Mercuroverbindungen 200.
Mergel 175.
Messing 194.
Messpipetten 421.
Meta-Antimonige Säure 106.
Metaantimonsäure 106, 107.
Meta-Arsenige Säure 99, 101.
Metaarsenite 101.
Metaarsensäure 99.
Metaborsäure 112.
Metadioxybenzol 375.

Metakieselsäure 121.
Metalle 122.
Metalloide, Eintheilg. ders. 24.
Metaphosphate 94.
Metaphosphorsäure 90, 94.
Metatoluidin 368.
Metaverbindungen 366.
Metazinnsäure 251.
Methan 272.
Methyl-Aethyläther 294.
Methyl-Aethyl-Essigsäure 308.
Methylaldehyd 300.
Methylalkohol 285.
Methylanilin 267.
Methyl-Benzoyl-Ecgonin 399.
Methylenum chloratum 280.
Methylenchlorid 280.
Methylisocyanid 354.
Methylmorphin 398.
Methylnonylketon 305, 408.
Methylpropylphenol 374.
Milch 339.
Milchsäure 321.
Milchsäurehefe 321.
Milchzucker 359.
Millon'sches Reagenz 209.
Mineralkermes 108.
Mineralöl 274.
Mineralöle 276.
Mineralturpith 209.
Mineralwässer 50.
Minium 190.
Mirbanöl 368.
Mispickel 95.
Mitscherlich'scher Apparat zum Phosphornachweis 86.
Mixtura sulfurica acida 334.
Möring's Oel 274.
Mörtel 159.
— hydraulischer 159.
Mohnöl 337.
Moirée métallique 249.
Molekeln 2.
Moleküle 2.
Molekularanziehung 3.
Molekulargewicht 6.
Monamine 342.
Monarda punctata 374.
Monardaöl 374.
Monobromäthan 283.
Monobrombernsteinsäure 328.
Monochloräthan 283.
Monochloressigsäure 319.
Monocyanessigsäure 327.
Monomethylbenzol 365.
Monooxybernsteinsäure 328.
Morphin 396.
Morphium hydrochloricum 397.
Moscowade 358.
Mucilago Gummi arabici 363.
Multiple Proportionen 6.
Murexidreaktion 404.
Muschelkalk 162.
Muskatnussöl 338.
Mutterpflaster 341.
Myricin 341.
Myristinsäure 307.
Myronsaures Kalium 352.
Myrosin 352.
Myrrha 409.

Nachlauf 288.
Näpfchenkobalt 95.
Napellin 396.
Naphta 274.
Naphtalin 365, 370.
β-Naphtalinmonosulfosäure 375.
Naphtene 275.
Naphtol 374.
Narceïn 397.
Narcotin 397, 398.
Nasturtium officinale 408.
Natrium 134.
— aceticum 315.
— benzoicum 384.
— bicarbonicum 140.
— boracicum 144.
— bromatum 135.
— carbonicum 141.
— — siccum 144.
— chloratum 134.
— doppeltkohlensaures 140.
— essigsaures 315.
— jodatum 135.
— kieselsaures 144.
— kohlensaures 141.
— phosphoricum 139.
— phosphorsaures 139.
— pyrophosphoricum 140.
— pyrophosphorsaures 140.
— salicylicum 386.
— salicylsaures 386.
— salpetersaures 139.
— saures kohlensaures 140.
— saures schwefelsaures 137.
— schwefelsaures 136.
— silicicum 144.
— subsulfurosum 137.
— schwefligsaures 137.
— sulfurosum 137.
— unterchlorigsaures 160.
— unterschwefligsaures 137.
Natriumacetat 315.
Natriumamalgam 123.
Natriumamid 76.
Natrium-Ammoniumphosphat 148.
Natriumbicarbonat 140.
Natriumborat 144.
Natriumbromid 135.
Natriumcarbonat 141.
Natriumchlorid 134.
Natriumhydroxyd 135.
Natriumhypochlorit 160.
Natriumhyposulfit 137.
Natriumjodid 135.
Natrium-Kaliumtartrat 331.
Natriumnitrat 79, 139.
Natriumoxyd 135.
Natriumphenolat 372.
Natriumphosphat 139.
Natriumpyroborat 144.
Natriumpyrophosphat 140.
Natriumsalicylat 386.
Natriumsilicat 144.
Natriumsulfantimoniat 109.
Natriumsulfat 136.
Natriumsulfit 137.
Natriumthiosulfat 137.
Natron 135.
Natronglas 163.
Natronhydrat 135.
Natronlauge 136.
Natronsalpeter 79, 139.
Natronseeen 141.
Natronseifen 339.
Natronwasserglas 121, 144.
Natrum causticum 135.
Nelkenöl 377, 406, 408.
Nessler's Reagenz 206.
Neusilber 241.
Niccolum 240.
Nickel 240.
Nickelglanz 240.
Nicotiana macrophylla 395.
— rustica 395.
— tabacum 395.
Nicotin 395.
Niederschlag 21.
Niederschlagsarbeit bei der Bleigewinnung 187.
Nihilum album 184.
Nitrate 79.
Nitrilbasen 342.
Nitrile 353.
Nitrite 78.
Nitrobenzol 368.
Nitrocellulose 360.
Nitrogenium 70.
Nitroglycerin 335.
Nitrogruppe 261.
p-Nitrophenetol 369.
p-Nitrophenol 369.
Nitrose Säure 66.
Nitrosodimethylamin 343.
Nitrosoverbindungen 343.
Nitrosyldichlorid 84.
Nitrosylmonochlorid 84.
Nitrosylschwefelsäure 66.
Nitrotoluole 368.
Nitroxylole 366.
Nix alba 184.
Nonan 272.

Nordhäuser Vitriolöl 68.
Normal-Kalilauge 423.
Normallösungen 423.
Normal-Salzsäure 423.
Nussöl 339.

Obstweine 287.
Octan 272.
Oelbildendes Gas 278.
Oelbildner 277.
Oele 336.
— ätherische 406.
— fette 336.
— trocknende fette 339.
Oelsäure 337.
Oelsäureglycerinäther 337.
Oelsüss 291.
Oenanthylsäuren 306.
Oidium lactis 321.
Olea europaea 337.
Olefine 277.
Oleïnsäure 337.
Oleum Amygdalarum 337.
— — amararum sine acido hydrocyanato 380.
— animale foetidum 392.
— Cacao 337.
— Caryophyllorum 377.
— Crotonis 337.
— Jecoris Aselli 337.
— Lauri 337.
— Lini 337.
— Martis per deliquium 225.
— Menthae piperitae 408.
— Olivarum 337.
— Papaveris 337.
— Petrae 274, 275.
— Ricini 337.
— Sinapis 351, 352.
Olivenöl 337.
Operment 102.
Opiansäure 396.
Opium 396.
Opiumbasen 396.
Orchisarten 363.
Ortho-Antimonsäure 106.
Ortho-Arsenige Säure 99, 101.
Ortho-Arsensäure 99, 102.
Orthodioxybenzol 375.
Orthokieselsäure 121.
Orthooxybenzoësäure 381, 384.
Orthooxybenzylalkohol 385.
Orthophenolsulfonsäure 373.
Orthophosphorsäure 91.
Orthophtalsäure 391.
Ortho-Sulfantimonsäure 109.
Orthotoluidin 368.
Orthoverbindungen 366.
Orthozinnsäure 251.
Osazone 356.
Osmium 246.
Osteolith 84.
Oxäthyl-Trimethyl-Ammoniumhydroxyd 344.
Oxalsäure 325.
Oxalsäure-Allyläther 293.
Oxalsäurereihe 325.
Oxydation 22.
Oxydationsanalyse 417, 426.
Oxydationsflamme 413.
Oxyessigsäure 320.
Oxygenium 42.
Oxypropionsäure 320.
Oxysäuren 320.
Oxy-Tricarballylsäure 332.
Ozokerit 275.
Ozon 49.
Ozonwasser 49.

Palladium 246.
Palmitinsäure 307.
— -Cetyläther 341.
— -Melissyläther 341.
Palmöl 340.
Papaver somniferum 396.
Papaverin 397.
Paracyan 346.
Paradioxybenzol 375.
Paraffin 275.
— festes 276.
— flüssiges 276.
Paraffine 271.
Paraffinöle 276.
Paraffinsalbe 277.
Paraffinum liquidum 276.
— solidum 276.
Paraformaldehyd 300.
Paraguaythee 403.
Paraldehyd 301.
Para-Milchsäure 321.
Paranitrophenolnatrium 369.
Paraphenolsulfonsäure 373.
Pararosanilin 369.
Paratoluidin 368.
Paraverbindungen 366.
Paricin 402.
Pariser Roth 190.
Passauer Tiegel 114.
Patina 193.
Pattinson'sches Verfahren 176.
Paullinia sorbilis 403.
Paytamin 402.
Pechbraunkohle 115.
Pelargonsäure 307.
Pentadecylsäure 307.
Pentamethylbenzol 365.
Pentan 272.
Pentanitrocellulose 360.
Pentathionsäure 62.
Pergamentpapier 360.
Periodisches System 16.
Perlweiss 191.
Permanentweiss 154.
Perubalsam 409.
Petalit 145.
Petroleum 274.
Petroleumäther 274.
Petroleumbenzin 275.
Pfannensäure 67.
Pfannenstein 50.
Pfefferminzöl 406, 408.
Pflanzenbasen 393.
Pflanzenschleim 363.
Pflaster 292, 340.
Pflaumenessig 312.
Phtalsäureanhydrid 391.
Physeter macrocephalus 341.
Physostigma venenosum 399.
Physostigmin 399.
Phenacetin 369.
Phenanthren 365.
Phenol 371.
Phenolate 372.
Phenole 370.
Phenolkohlensaures Natrium 386.
Phenolnatrium 385.
Phenolphtaleïn 391.
Phenolphtaleïnlösung 424.
Phenolsulfonsäure 373.
Phenyldimethylpyrazolon 405.
Phenylhydrazin 264.
Phenylmethylpyrazolon 405.
Phlegma 288.
Phlogiston 45.
Phloroglucin 378.
Phosgengas 118.
Phosphate 93.
Phosphite 91.
Phosphor 84.
— rother 87.
Phosphorbronze 194.
Phosphorige Säure 89, 90.
Phosphorigsäureanhydrid 89, 90.
Phosphorit 84, 161.
Phosphornachweis 86.
Phosphoroxychlorid 88.
Phosphorpentachlorid 88.
Phosphorpentoxyd 89, 91.
Phosphorsäure 89, 91.
Phosphorsäureanhydrid 89, 91.
Phosphorsalz 148.
Phosphorsalzperle 149, 412.
Phosphortrichlorid 88.
Phosphortrioxyd 89, 90.
Phosphorwasserstoff 87.
Picen 365.
Picoline 392.
Pictet's Chloroform 282.
Pictet-Flüssigkeit 62.
Pikrinsäure 374.
Pikrotoxin 410.
Pilocarpin 398.

Pilocarpus pennatifolius 398.
Pipetten 421.
Platin 246.
Platinchlorid 248.
— -Chlorwasserstoff 248.
Platinerz 246.
Platinichlorid 248.
Platiniverbindungen 248.
Platinmohr 247.
Platinoverbindungen 248.
Platinsalmiak 247.
Platinschwamm 247.
Platintetrachlorid 248.
Plumbago 114.
Plumbum 187.
— aceticum 316.
— carbonicum 191.
— hydrico-carbonicum 191.
— jodatum 189.
— nitricum 190.
— oxydatum 189.
— subaceticum 316.
— sulfuricum 190.
Polykieselsäuren 121.
Polymere Körper 267.
Polysulfide 57.
Polythionsäuren 61.
Porcellanerde 174.
Pottasche 131.
Probirnadeln 217.
Probirstein 217.
Propionnitril 353.
Propionsäure 306.
Propylalkohol 284.
Propan 273.
Propylen 277.
Protocatechualdehyd 388.
Protocatechusäure 388.
Pseudomorphin 397.
Ptychotis Ajowan 374.
Ptychotisöl 374.
Puddel-Stahl 220.
Puddlingsprocess 220.
Pumpbrunnen 51.
Putzöl 274.
Pyridin 392.
Pyridinbasen 74. 391.
β-Pyridinmilchsäure 398.
Pyrit 230.
Pyro-Antimonsäure 106, 107.
Pyroarsensäure 99.
Pyroborsäure 112, 113.
Pyrogallol 378.
Pyrogallussäure 378.
Pyrolusit 235.
Pyrophore 45.
Pyrophosphate 94.
Pyrophosphorsäure 90, 94.
Pyroschwefelsäure 61, 68.
Pyroxylin 360.
Pyrrol 392.

Quartation 216.
Quarz 120.
Quassiin 410.
Quecksilber 198.
— extingirtes 200.
— getödtetes 200.
Quecksilberchlorid 204.
Quecksilberchlorür 201.
Quecksilberhornerz 198, 201.
Quecksilberjodid 206.
Quecksilberjodür 206.
Quecksilberoxychloride 205.
Quecksilberoxyd 207.
— salpetersaures 210.
— schwefelsaures 209.
Quecksilberoxydul 207.
— salpetersaures 209.
Quecksilberoxydulverbindungen 200.
Quecksilberoxydverbindungen 200.
Quecksilberpflaster 341.
Quecksilberphenolat 372.
Quecksilberpräcipitat 205.
Quecksilbersalbe, graue 200.
Quecksilbersalicylat, basisches 386.
Quellwasser 50.
Quetschhahnbüretten 417.
Quittenkerne 363.

Radikale 264.
Ranzigwerden der Fette 338.
Raseneisenstein 218.
Rauchtopas 120.
Rauschgelb 102.
Realgar 95, 102.
Rechtsweinsäure 329.
Reduktion 23.
Reduktionsflamme 413.
Regenwasser 50.
Regulus Antimonii 104.
Reichblei 176.
Reissblei 114.
Reichardtit 166.
Reisstärke 361.
Resinae 408.
Resorcin 375, 376.
Rhodanwasserstoff 351.
Rhodium 246.
Rhus semialata 389.
Ricinölsäure 338.
Ricinusöl 337.
Rinmann's Grün 242.
Rochellesalz 331.
Röstarbeit bei Gewinnung des Bleis 187.
Roggenstärke 362.
Roheisen 220.
Rohrzucker 357.
Rohrzuckergruppe 356.
Rohsalmiak 147.
Rosanilin 369.
Rosenöl 406.
Rosmarinöl 408.
Rosolsäurelösung 424.
Rost 221.
Rothbleierz 187, 242.
Rotheisenstein 218, 227.
Rothgold 217.
Rothkupfererz 192.
Rubin 169, 171.
Rum 288.
Russ 116.
Ruta graveolens 408.
Ruthenium 246.

Sabadilla officinalis 395.
Sabadillin 395.
Sabatrin 395.
Saccharose 357.
Saccharum 357.
— Lactis 359.
— officinarum 357.
Sättigungsanalyse 417, 424.
Säuerlinge 50.
Säureanhydride 46.
Säuren, organische 305, 380.
Säurenitrile 353.
Säureradikale 265.
Saidschützer Bitterwasser 166.
Sal ammoniacum 147.
— cornu cervi 150.
— petrae 79.
— polychrestum Seignetti 331.
Salep 363.
Salicin 384.
Salicon 385.
Salicylsäure 384.
— präcipitirte 386.
Salicylaldehyd 385.
Salicylsäuremethyläther 387.
Salicylsäurephenyläther 387.
Saligenin 385.
Salipyrin 405.
Saliretin 385.
Salmiak 147.
Salmiakgeist 73.
Salol 387.
Salpeter 79, 128.
Salpetergeist, versüsster 334.
Salpeterplantagen 129.
Salpetersäure 77, 79.
— rauchende 83.
— rohe 82.
Salpetersäureanhydrid 77, 78.
Salpetrige Säure 77, 78.
Salpetrigsäure-Aethyläther 334.
— -Amyläther 335.
— -Isoamyläther 335.
Salpetrigsäureanhydrid 77, 78.

Salpetrig-Salpetersäureanhydrid 77, 78.
Salze 46.
Salzsäure 32.
Salzsoolen 134.
Sandbäder 20.
Sandseife 340.
Santonin 410.
Saphir 169, 171.
Sapo kalinus 340.
— medicatus 340.
Sapones 339.
Saponin 409.
Sareptasenfsamen 352.
Sassolin 111.
Satzmehl 361.
Sauerstoff 42.
— aktiver 49.
Sauerstoffsäuren 46.
Sauerwasser 50.
Schaumtannin 390.
Scheele'sches Grün 102.
Scheidewasser 82.
Scheidung durch die Quart 216.
Scherbenkobalt 95.
Schiessbaumwolle 360.
Schiesspulver 129.
Schleimharze 408.
Schlippe'sches Salz 109.
Schmalz 336.
Schmelzpunktbestimmung 269.
Schmiedeeisen 220.
Schmieröl 274.
Schnellessigfabrikation 312.
Schnellloth 189, 211, 249.
Schneewasser 50.
Schoenit 128.
Schrifterz 70, 215.
Schriftmetall 188.
Schwaden, feurige 273.
Schwarzkupfererz 192.
Schwefel 55.
— gereinigter 57.
— gewaschener 57.
— präcipitirter 57.
Schwefeläther 295.
Schwefelammon 151.
Schwefelantimon 108.
Schwefelarsen 102.
Schwefelblüthe 57.
Schwefelblumen 57.
Schwefelcadmium 186.
Schwefeldioxyd 61, 62.
Schwefeleisen, Anderthalbfach-, 230.
— Einfach- 230.
Schwefelkalium, Einfach- und mehrfach- 132.
Schwefelkies 218, 230.
Schwefelkohlenstoff 119.
Schwefelleber 133.
Schwefelmilch 57.
Schwefelquecksilber 208.
Schwefelsäure 61, 63, 67.
— rauchende 68.
Schwefelsäureanhydrid 61, 63.
Schwefelseife 340.
Schwefelspiessglanz 108.
Schwefeltrioxyd 61, 63.
Schwefelwässer 50.
Schwefelwasserstoff 58.
Schwefelzinn, Einfach- 252.
— Zweifach- 252.
Schweflige Säure 61, 63.
Schwefligsäureanhydrid 61, 62.
Schweineschmalz 337.
Schweinfurter Grün 102, 318.
Schweissen 220.
Schweizer's Reagenz 360.
Schwererde 152.
Schwermetalle 123, 175.
Schweröl 370, 372.
Schwerspath 153, 154.
Scopolamin 401.
Sebum ovile 337.
Seifen 292, 339.
— Aussalzen 339.
— gefüllte 339.
— geschliffene 339.
— Marseiller 339.
— medicinische 340.
— überfettete 340.
Seifenleim 339.
Seifenpflaster 341.
Seifenspiritus 340.
Seignettesalz 331.
Seitenketten 266.
Selen 69.
Selterswasser 119.
Senföle 351.
Serpentin 165.
Sicherheitslampe Davy's 273.
Siebbütte 312.
Sieden von Flüssigkeiten 20.
Siedepunktbestimmung 271.
Silber 175.
— salpetersaures 179.
— schwefelsaures 178.
Silberblick 176.
Silberbromid 178.
Silberchlorid 178.
Silbercyanid 347.
Silberglätte 189.
Silberglanz 176.
Silberglaserz 176.
Silberjodid 178.
Silberkupferglanz 176.
Silbernitrat 179.
Silberoxyd 178.
Silberoxyd-Ammoniak 178.
Silbersalpeter 179.
Silbersulfat 178.
Silbersuperoxyd 178.
Silicate 121.
Silicium 120.
Siliciumdioxyd 121.
Sinapis juncea 352.
— nigra 352.
Smirgel 171.
Soda 141.
— calcinirte 144.
Sodawasser 119.
Soffioni 112.
Solfare 55.
Solfatare 55.
Solutio arsenicalis Fowleri 130.
Solutol 373.
Sorgho 357.
Sorghum vulgare 357.
Sozal 374.
Spanischfliegenpflaster 341.
Spatheisenstein 218, 233.
Specifisches Gewicht 9.
Speisskobalt 95, 241.
Spermaceti 341.
Sphaerosiderit 233.
Spiegeleisen 221.
Spiessglanzasche 103.
Spinelle 172.
Spiraea Ulmaria 384.
Spiritus aethereus 297.
— Aetheris nitrosi 334.
— Cochleariae 351.
— denaturirter 290.
— dilutus 289.
— Dzondii 74.
— formicarum 310.
— fumans Libavii 250.
— Nitri acidus 82.
— — dulcis 334.
— — fumans 83.
— nitrico-aethereus 334.
— saponatus 340.
— Sinapis 353.
— Vini 286.
— e Vino 287.
Stabeisen 220.
Stärkegummi 363.
Stärkemehl 361.
Stärkewasser 361.
Stärkezucker 356.
Stahl 220.
Stangenschwefel 57.
Stannate 251.
Stannichlorid 250.
Stannihydroxyde 251.
Stanniol 249.
Stannioxyd 251.
Stannisulfid 252.
Stanniverbindungen 250.
Stannochlorid 250.
Stannohydroxyd 251.
Stannooxyd 251.

Stannosulfid 252.
Stannoverbindungen 250.
Stannum 249.
Stearinsäure 307.
— -Cetyläther 341.
— -Melissyläther 341.
Stearopten 407.
Steinkohlen 115.
Steinkohlenflötze 115.
Steinöl 274.
Steinsalz 134.
Steinzeug 174.
Stellungsisomere 265, 365.
Sterculia acuminata 403.
Stibium 103.
— sulfuratum aurantiacum 108.
— — crudum 108.
— — nigrum 108.
— — — laevigatum 108.
— — rubeum sine oxydo stibico 108.
Stickoxyd 77.
Stickoxydul 77.
Stickstoff 70.
Stickstoffmonoxyd 77.
Stickstoffnatrium 76.
Stickstoffoxyd 77.
Stickstoffoxydul 77.
Stickstoffpentoxyd 77, 78.
Stickstofftetroxyd 77, 78.
Stickstofftrioxyd 77, 78.
Stickstoffwasserstoffsäure 76.
Stöchiometrie 7.
Strontianit 155.
Strontium 155.
— bromatum 155.
— nitricum 155.
— salpetersaures 155.
Strontiumbromid 155.
Strontiumnitrat 155.
Strukturformel 14.
Strychnos nux vomica 401.
Strychnin 401.
Strychninum nitricum 401.
Styrax 409.
Sublimat 204.
— -Verbandstoffe 205.
Sublimation 21.
Sublimatseife 340.
Suboxyde 48.
Succinsäure 327.
Succinum 409.
Sulfarsenigsaur. Ammonium 103.
Sulfhydrate 60.
Sulfide 57.
Sulfite 63.
Sulfonal 298.
Sulfosalze 120.
Sulfüre 57.
Sulfur 55.
— auratum 108.
Sulfur in baculis 57.
— caballinum 55.
— citrinum 57.
— depuratum 57.
— griseum 55.
— lotum 57.
— praecipitatum 57.
— sublimatum 57.
Sumpfgas 272.
Superoxyde 48.
Superphosphat 161.
Sylvin 124.
Symbole 5.
Synthese 1.

Tachhydrit 156.
Talge 336.
Talgkernseife 340.
Talk 165.
Talkspath 167.
Tannin 389.
Tanninseife 340.
Tartarus 330.
— boraxatus 332.
— emeticus 331.
— natronatus 331.
— stibiatus 331.
Tellur 70.
Tellurblei 70.
Tellurigsäureanhydrid 70.
Tellursäure 70.
Tellurwismut 70.
Terpene 407.
Terpentin 409.
Terpentinöl 408.
Tetraalkylammoniumjodide 343.
Tetraborsäure 113.
Tetradymit 70, 211.
Tetrajodpyrrol 392.
Tetramethylammoniumhydroxyd 343.
Tetramethylbenzol 365.
Tetranitrocellulose 360.
Tetrathionsäure 62.
Tetronal 298.
Thalleiochinreaktion 402.
Thallin 404.
Thea Bohea 403.
— chinensis 403.
Thebaïn 397.
Thee 403.
Theerseife 340.
Theestaub 403.
Thénard's Blau 242.
Theïn 403.
Thenard's Blau 175.
Theobroma Cacao 337, 403.
Theobromin 403.
Thierkohle 116.
Thieröl 392.
Thioäther 297.
Thiocyansäure 351.
Thioschwefelsäure 62.
Thiolseife 340.
Thiosinamin 353.
Thomasschlacken 221.
Thon 173, 174.
Thonerde 171.
Thonerdehydrat 171.
Thonerdelösung, essigsaure 317.
Thonwaaren 174.
Thymianöl 374.
Thymol 374.
Thymus vulgaris 374.
Tiglinsäure 338.
Tinctura Jodi 39.
Tinkal 111, 144.
Tinte, sympathetische 242.
— unauslöschliche 178.
Titerflüssigkeiten 417.
Titrirmethode 417.
Tölzer Jodsoda-Wasser 51.
Toiletteseifen 340.
Toluidine 266, 368.
Toluol 365.
Tomback 194.
Torf 115.
Traganthgummi 363.
Traubensäure 329, 330.
Traubenzucker 356.
Trehalose 356.
Tribrommethan 282.
Tricarballylsäure 332.
Trichloraldehyd 301.
Trichlorbutylaldehyd 304.
Trichloressigsäure 319.
Trichlormethan 280.
Tridecylsäure 307.
Trijodmethan 283.
Tri-Kieselsäuren 121.
Trimethyläthylen 291.
Trimethylamin 344.
Trimethylbenzol 365.
Trimethylessigsäure 308.
Trimethylxanthin 403.
Trinitrocellulose 360.
Trinitrophenol 374.
Trinkwasser 51.
Trioleïn 337.
Trional 298.
Trioxybenzoësäure 388.
Trioxybenzol 378.
Tripalmitin 338.
Triphyllin 145.
Tristearin 338.
Trithionsäure 62.
Trona 141.
Tropaeolum majus 408.
Tropin, tropasaures 400.
Turnbull's Blau 349.
Turpethum minerale 209.
Tutia alexandrina 184.

Ueberchlorsäure 53, 54.
Ueberchromsäureanhydrid 243.
Uebermangansäure 237.
Ultramarin 175.
— gelbes 245.
Ultramaringrün 175.
Undecan 272.
Undecylsäure 307.
Ungesättigte Verbindungen 16.
Unguentum Hydrargyri cinereum 200.
— Paraffini 277.
— Plumbi 317.
— Saturni 317.
Unschlitt 337.
Unterchlorige Säure 53.
Unterchlorigsäureanhydrid 53.
Unterlauge 339.
Unterphosphorige Säure 89, 90.
Untersalpetersäure 77, 78.
Unterschweflige Säure 62.

Valeriansäuren 306, 308.
Vanillin 388.
Varec 37.
Varech 37.
Vaselin 276.
Veratridin 395.
Veratrin 395.
Veratrum officinale 395.
Verbandwatte 360.
Verbrennung 45.
Verdampfen von Flüssigkeiten 18.
Verwesung 45.
Vitali'sche Reaktion 400.
Vitriol, grüner 230.
Vitriolbleierz 187, 190.
Vitriolöl 67.
Vitriolum Martis 230.
— Zinci 185.
Vollpipetten 421.
Vorlauf 288.
Vorprüfung 411.

Wachs 341.
Walrat 341.
Warmbrunner Wasser 50.
Waschen von Gasen 18.
Waschflaschen 18.
Waschgold 215.
Wasser 49.
— destillirtes 52.
— hartes 50.
— weiches 50.
Wasserbäder 19.
Wasserglasseife 340.
Wasserstoff 24.
Wasserstoffoxyd 49.
Wasserstoffsäuren 46.
Wasserstoffsulfid 58.
Wasserstoffsuperoxyd 52.
Wasserstoffsupersulfid 61.
Weichharze 408.
Weichparaffin 276.
Wein 287.
Weinbranntwein 287.
Weinessig 311.
Weingeist 286.
— rektificirter 288.
Weinsäure 328, 329.
Weinstein 330.
Weinsteinrahm 331.
Weinsteinsäure 329.
Weissbleierz 187, 191.
Weissgold 217.
Weissnickelerz 95.
Weissspiessglanzerz 103.
Weizenstärke 361.
Welter'sches Sicherheitsrohr 75.
Werkblei 176.
Wermuthöl 407.
Werthigkeit 13.
Wetter, schlagende 273.
Wieseneisenstein 218.
Wintergreenöl 384, 387.
Wismut 210.
— salpetersaures 213.
Wismutbronze 211.
Wismutchlorid 211.
Wismutglanz 211.
Wismuthydroxyde 212.
Wismutoxychlorid 212.
Wismutoxyjodid 212.
Wismutnitrat 213.
— basisches 213.
Wismutocker 211.
Wismutoxyd 212.
Wismutoxydul 212.
Wismutpentoxyd 212.
Wismutsäure 212.
Wismutsalicylat, basisches 386.
Wismutsubnitrat 213.
Witherit 153.
Würfelzucker 358.

Xanthin 403.
Xylol 365.

Zehntel-Normal-Lösungen 423.
Ziegelthon 175.
Zimmtsäure 381.
Zimmtsäurebenzyläther 409.
Zincke'sches Thermometer 270.
Zincum 181.
— chloratum 183.
Zincum granulatum 183.
— jodatum 184.
— lacticum 323.
— oxydatum 184.
— sulfocarbolicum 373.
— sulfuricum 185.
Zink 181.
— milchsaures 323.
— paraphenolsulfonsaures 373.
— schwefelsaures 185.
Zinkblende 181.
Zinkblumen 184.
Zinkbutter 183.
Zinkcarbonat, basisches 184.
Zinkchlorid 183.
Zinkhydroxyd 184.
Zinkjodid 184.
Zinklactat 323.
Zinkoxychlorid 183.
Zinkoxyd 184.
Zinkoxydammonium 185.
Zinkoxydhydrat 184.
Zinkoxydkalium 185.
Zinkoxydnatrium 185.
Zinkpasta 184.
Zinksalbe 184.
Zinkspath 181.
Zinkstaub 181.
Zinksulfat 185.
Zinksulfid 181.
Zinkvitriol 185.
Zinkweiss 184.
Zinn 249.
Zinnamalgam 123.
Zinnbutter 250.
Zinnchlorür 250.
Zinnchlorürlösung 102.
Zinnfolie 249.
Zinngeschrei 249.
Zinnhydroxydul 251.
Zinnkies 249.
Zinnober 198, 208.
Zinnober, grüner 242.
Zinnoxyd 251.
Zinnoxydul 251.
Zinnsäure 251.
Zinnsalz 250.
Zinnsolution 250.
Zinnstein 249.
Zinnsulfid 252.
Zinnsulfür 252.
Zuckerahorn 357.
Zuckerarten 355.
Zuckercouleur 359.
Zuckerrohr 357.
Zuckerrübe 357.
Zuckersäure 325.
Zwetschenbranntwein 288.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Schule der Pharmacie in fünf Bänden

Bd.: II

1893

M.med. 954 im-2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11649897-8